image
not
available

Berkeley
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Berkeley
LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
Digitized by Google

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1854.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1854.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

EIN UND SECHZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BIDTEL, DÜNHAUPT, GERHARDT, GUNNING, KÖTTIG, J. LEHMANN, J. LÖWE, MASCHKE, RITTHAUSEN, FÜRST zu SALM-HORSTMAR, R. WAGNER, v. WITTICH.

LEIPZIG 1854.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des ein und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes und sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

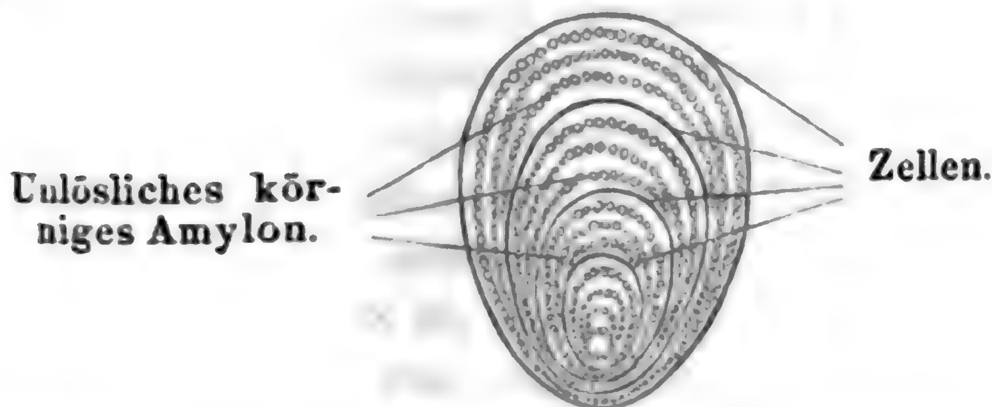
I.

Einige Beobachtungen über lösliches und unlösliches Amylon, über Moosstärke und Leiocom.

Von

O. Maschke, Apotheker in Breslau.

Im Bd. LVI, Heft 7—8 dies. Journ. habe ich an der Stärke des Weizens dargethan, dass die Stärkekörnchen Bläschen oder Zellen sind, die in ihrem Innern noch andere Zellen enthalten, welche sich schachtelförmig umschliessen. Ich zeigte ferner, dass zwischen diesen Zellen das Amylon in zwei verschiedenen Zuständen abgelagert sei, und zwar, als ein in kaltem Wasser lösliches und unlösliches Amylon; dem unlöslichen Amylon schrieb ich die Form von Körnchen zu, während das lösliche Amylon als Flüssigkeit jene Körnchen umgebe. Des leichtern Verständnisses wegen lasse ich hier die ideale Darstellung eines Kartoffel-Stärke-Körnchens im grösseren Massstabe folgen:



Bald nach dem Erscheinen jener Abhandlung ging mir durch meine veränderte Stellung leider die Benutzung der schönen Plössl'schen Mikroskope des Herrn Geh. Rath Mitscherlich verloren und so war ich denn genöthigt, mich vorzugsweise mit dem chemischen Theil dieser Un-

tersuchung zu beschäftigen; hierbei strebte ich zuförderst dahin, die beiden Modificationen des Amylon genauer zu studiren und festzustellen, und erst durch den Verlauf dieser Bestrebung wurde ich auf die Moosstärke und das Leiocom geführt.

Es ist eine allgemein bekannte Eigenschaft der Stärke*), dass sie sich in verdünnten Säuren, namentlich in der Siedhitze, löst und sich in Dextrin verwandelt; untersucht man aber die Flüssigkeit in dem Augenblick, wenn sie vollkommen klar geworden, so findet man, dass nur wenig Dextrin, mithin fast alles Amylon in gelöstem Zustande vorhanden ist. Sehr einfach kann man dieses Verhältniss durch Jodtinctur dem Auge vorführen, denn bei Gegenwart von geringer Menge Dextrin färbt sich die Flüssigkeit erst auf Zusatz von grössern Mengen der Tinctur violett, während sie im Anfange vollkommen rein blau erscheint.

Setzt man nun zu einer solchen sauren Lösung ein gleiches Volum Alkohol von 0,833 p. C., so wird die Flüssigkeit milchigt und nach einigen Stunden hat sich ein reichlicher weisser Niederschlag abgesetzt, der sich in kaltem Wasser mit der grössten Leichtigkeit löst; ich hoffte nun durch Aussüssen mit Alkohol ihn vollständig von der Säure zu befreien, aber es gelang nicht, selbst bei Anwendung recht bedeutender Quantitäten desselben.

Es war nun natürlich, dass ich versuchte, die Säure schon in der Lösung wegzuschaffen, ehe ich die Flüssigkeit durch Alkohol präcipitirte. Demnach wurde zum Auflösen der Stärke verdünnte Schwefelsäure angewandt und dann kohlensaurer Baryt hinzugefügt; das Absetzen des Niederschlags geschah jedoch so äusserst langsam, dass ich auch diesen Weg aufgeben musste.

Endlich kam ich auf die Idee, die Stärke, statt in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen, mit Alkohol von 0,833 p. C. und einem geringen Zusatz von Schwefelsäure in der

*) Im Laufe dieser Untersuchung habe ich mich stets der Kartoffelstärke bedient, weil diese an und für sich frei von Dextrin ist. Siehe Bd. LVI. dies. Journ., pag. 405, Anmerkung.

Wärme zu behandeln; denn, da die Stärke in Alkohol unlöslich ist, so schien es mir wahrscheinlich, dass die Stärkekörnchen ihre Form beibehalten und vielleicht durch die schützende Cellulose bis zu einem gewissen Grade ein Auswaschen mit Wasser gestatten dürften.

Es wurden demnach:

4 Unzen Kartoffelstärke mit 1 Unze *Mixtura sulfurico acida (Pharm. Bor.)* und 8 Unzen Alkohol (0,833 p. C.) im Wasserbade eine Stunde lang bis zum Kochen erhitzt, was allerdings wegen des heftigen Stossens einige Schwierigkeiten hat. Der Alkohol wurde abgegossen und durch kaltes Wasser ersetzt; aus der stark geschüttelten Flüssigkeit setzte sich die Stärke mit grosser Leichtigkeit ab und ich konnte das Auswaschen mit kaltem Wasser so lange fortsetzen, bis das Waschwasser auch nicht die leiseste Trübung mit Barytsalzen zeigte. Die so behandelte Stärke wurde bei geringer Wärme getrocknet und hatte dann fast dasselbe Ansehen, wie die rohe Kartoffelstärke, nur dass ihre Farbe reiner weiss erschien. Bei der 200fachen Vergrösserung eines Zeiss'schen einfachen Mikroskopes konnte ich keine wesentliche Veränderung der äussern Form erkennen, wohl aber zeigten sich Risse nach mannigfaltigen Richtungen, namentlich quer über die Centralstelle (Kernpunkt) und dann fächerförmig in der Längsachse des Körnchens; Ringe konnte ich fast gar nicht sehen.

Die scheinbar völlige Unveränderlichkeit gegen kaltes Wasser liess mich fast vermuthen, dass die Stärke am Ende gar keine Veränderung erlitten hätte; als ich sie aber mit Wasser bis zum Kochen erhitzte, *so wurde plötzlich die ganze Flüssigkeit vollkommen klar und durchsichtig**); Zusatz von Barytsalzen zeigte auch *nicht die leiseste Trübung*, eben so schien blaues Lakmuspapier nicht im Geringsten afficirt zu werden. Wenn ich aber jene Stärke mit Wasser zu einem dünnen Brei zerrieb und dann Lakmuspapier hineintauchte, so trat *nach einiger Zeit eine deutlich saure Reaction* ein.

---

*) Jod zeigte in dieser Flüssigkeit ausser Amylon allerdings geringe Quantitäten Dextrin an.

Ich habe mich nachträglich zu wiederholten Malen von der *vollständigen Abwesenheit der Schwefelsäure* in der so behandelten Stärke überzeugt; ich oxydirte sie vollständig durch Erhitzen mit Salpetersäure; ich verbrannte sie auf geschmolzenem Salpeter, aber in keinem Falle zeigten die Lösungen auch nur die geringste Reaction mit Barytsalzen. Es muss also während der Behandlung der Stärke mit Schwefelsäure und Alkohol eine andere Säure entstanden sein. —

Wendet man zur Auflösung auf 1 Theil jener Stärke nur etwa 4—6 Theile Wasser an, so wird die Flüssigkeit *nach dem Erkalten durchscheinend milchigt und gelatinirt vollständig.*

Ganz gleiche Eigenschaften, d. h. Unlöslichkeit in kaltem Wasser, dagegen Auflöslichkeit in kochendem, und nachheriges Gelatiniren der Lösung beim Erkalten, zeigt aber die *Moosstärke*, und ich trage daher kein Bedenken, die von mir dargestellte Stärke gleichsam als künstliche Moosstärke*) zu erklären, zumal eine Abkochung von isländischem Moose stark sauer reagirt; es scheint mir darnach auch ziemlich gewiss, dass die mit dem Namen Moosstärke bezeichnete Substanz, die ich lieber „*modificirte Stärke*“ nennen möchte, durch Einwirkung (Verbindung) von den dem isländischen Moose eigenthümlichen Säuren auf gewöhnliches Amylon entstanden sei.

Ein genaueres Studium aller dieser Verhältnisse überlasse ich der Zukunft. Im praktischen Leben hat die modificirte Stärke, noch ehe sie als solche bekannt war, schon vor längerer Zeit im gelösten Zustande ihre Anwendung gefunden, denn ich erinnere mich, dass mein Vater, um der hölzernen Scheune seiner Landbesitzung einen haltbaren rothen Anstrich zu geben, auf die Idee kam, Stärke in sehr verdünnter Schwefelsäure aufzulösen und die Lösung mit *caput mortuum* zu versetzen; die Zeit hat das höchst Zweckmässige dieses Anstrichs dargethan.

---

*) Eine ähnliche Beobachtung hat auch Mitscherlich gemacht. Siehe dessen Compendium Bd. I, Abthl. 1, pag. 334.

Ueber die Anwendung der modificirten Stärke zur Darstellung des *Syrupus Amyli jodati* verweise ich auf das Archiv der Pharmacie.

Ich kehre jetzt zur Darstellung des löslichen Amylon zurück.

Obigen Erfahrungen gemäss musste ich mich nach einer neuen zweckmässigeren Darstellungsweise umsehen. Die Ansicht, die ich mir über die Bildung des Leiocom durch den Röstprocess gebildet hatte, schien mich dahin führen zu können; denn da die Stärkebläschen, wie bekannt, zum Theil mit Feuchtigkeit erfüllt sind, so glaubte ich annehmen zu können, dass jedes Bläschen, plötzlich einer Hitze von 150 — 200° ausgesetzt, sich so verhielte, wie etwa ein papinianischer Topf, dass also die Umwandlung des Amylons in Dextrin nicht allein durch die Einwirkung der Hitze, sondern auch durch das gleichzeitige Vorhandensein von Wasser vor sich gehe; ich glaubte ferner, dass auch in diesem Falle, wie bei der Einwirkung von Säuren, das Löslichwerden des Amylons der Umbildung in Dextrin vorangehe.

Bei der Untersuchung dieser Verhältnisse beschloss ich gradweise vorzugehen und erhitzte daher bei der Siedhitze des Wassers, d. h. in einem während des ganzen Tages geheizten Beindorf'schen Dampfapparat drei Glasröhren, die vor dem Zuschmelzen

1) mit lufttrockner Kartoffelstärke,

2) mit 1 Vol. Stärke und 2 Vol. Wasser,

3) mit 1 Vol. Stärke und 30 — 40 Vol. Wasser fast ganz gefüllt wurden.

Alle drei Röhren wurden acht Tage lang in dem Wasserbade gelassen und dann ihr Inhalt untersucht.

Die Stärke der *Röhre* 1. hatte sich dem äussern Ansehen nach wesentlich nicht verändert, sie zeigte aber mit Wasser zum Kochen erhitzt die Eigenthümlichkeit, *keinen Kleister zu bilden;* aus der Flüssigkeit setzte sich das Nichtgelöste sehr bald ab, so dass die darüber stehende Lösung, die nur Amylon enthielt, mit grösster Leichtigkeit filtrirt werden konnte. Durch die Zeiss'sche 200fache Vergrösserung konnte ich bei den meisten Körnchen dieser Stärke

keine Ringe entdecken; die Centralstelle war bei einigen scharf, bei andern kaum wahrzunehmen.

Die *Röhre* 2. zeigte eine gelblich - durchscheinende ziemlich feste, gelatinöse Masse, die mit dem Finger zerdrückt und zerrieben sich als gut klebend erwies. Wurde sie mit kaltem Wasser geschüttelt, so zeigte die abfiltrirte Flüssigkeit mittelst Jod nur sehr wenig Amylon, aber auch etwas Dextrin. Auffallend an dieser Masse war die äusserst schwere Zertheilbarkeit selbst durch Kochen mit Wasser; ein Aufquellen schien dabei nicht stattzufinden.

Die *Röhre* 3. enthielt eine *vollkommen klare Lösung* von licht-gelbbrauner Farbe; die Untersuchung mit Jod wies nach, dass sie fast nur Amylon, doch aber auch etwas Dextrin enthielt.

So überraschend der Versuch mit der Röhre No. 1 ist, so, glaube ich, findet er seine vollständige Erklärung in den Resultaten der beiden andern Versuche. Das körnige unlösliche Amylon der einzelnen Stärkebläschen nämlich, verwandelt sich durch die Einwirkung der Wärme und der in den Bläschen befindlichen Feuchtigkeit, die aus der zugeschmolzenen Glasröhre nicht entweichen konnte, in eine ähnliche feste Masse, wie sie die Röhre 2. zeigt; wurde demnach diese Stärke mit Wasser gekocht, so konnte kein Kleister entstehen, weil ein Aufquellen nicht stattfand; wohl aber musste eine Amylonlösung entstehen, weil ja, wie der Versuch 3. beweist, das unlösliche Amylon in kochendem Wasser löslich ist.

Diese Eigenthümlichkeit war für die weitere Untersuchung von Wichtigkeit, denn dadurch bekam ich ein Mittel in die Hand, um auf leichte Weise eine stark Amylon haltende Lösung zu erhalten; zwar zeigte der Versuch 3., dass man auf gleiche Weise nur durch Zusatz einer gehörigen Menge Wasser alles Amylon in eine vollständig klare Lösung bringen könne, doch zog ich die erstere Methode vor, weil ich das einmal so verwandelte Amylon aufbewahren und dann mit geringer Mühe in sehr kurzer Zeit eine klare Amylonlösung darstellen konnte*).

---

*) Leicht erhält man auch recht klare Amylonlösungen, wenn

Es wurden demnach auch einige Unzen Kartoffelstärke in einen Kolben gethan, der Kolben gut verschlossen und umwickelt mehre Tage hindurch fast ganz in ein Wasserbad getaucht.

Die aus einem solchen Amylon bereitete Lösung versetzte ich nun mit einem gleichen Volum Alkohol (0,833 p. C.); sie wurde stark milchigt und hatte in wenigen Stunden einen starken Absatz gebildet; der Absatz bestand nur aus Amylon, *er löste sich auf Zusatz von Wasser vollständig mit der grössten Leichtigkeit; in verdünntem Spiritus ist er ebenfalls löslich und zwar in der Wärme mehr, als in der Kälte.*

Wenn man diesen Absatz auf ein Filtrum bringt und nach dem Abtröpfeln des Spiritus ihn sofort auf eine Glasplatte streicht, so stellt er eine weisse salbenartige Masse dar, die sich noch immer mit der grössten Leichtigkeit in Wasser löst. Lässt man aber diese Masse mehre Stunden lang stehen, bis aller Spiritus verdampft ist, so verwandelt sie sich *durch Contraction in eine Substanz, die dem Aeussern nach Aehnlichkeit mit dem geronnenen Eiweiss zeigt;* man kann diese Contraction sehr gut beobachten, wenn man die salbenartige Masse in einen Haufen bringt, denn nach und nach (zum Theil allerdings durch Verdampfen) wird er kleiner, dann aber auch wird rings um seine Peripherie Feuchtigkeit förmlich herausgepresst. Die Masse besitzt dann *keine Klebrigkeit, löst sich mit Leichtigkeit von der Glastafel ab, ist weiss, feucht und etwas elastisch,* kurz hat Aehnlichkeit mit geronnenem Eiweiss.

Mit *kaltem* Wasser geschüttelt, zeigen sich in der abgegossenen Flüssigkeit allerdings noch Spuren von Amylon; wiederholt man jedoch diese Operation 2—3 Mal, so kann man in der Flüssigkeit *auch nicht die geringsten Mengen Amylon nachweisen. Mit Wasser gekocht quillt die eiweissartige Masse*

---

man Stärke bei 150° vollständig trocknet und sie dann mit Wasser *kocht;* das Nichtgelöste setzt sich leicht ab und das Filtriren geht *sehr rasch* von Statten. Bei Anwendung der volumetrischen Methode von **Bunsen** dürfte dieser Hinweis nicht unwillkommen sein.

dagegen auf, wird durchscheinend, beinahe durchsichtig und lö sich endlich nach und nach auf.

Nach meiner ersten Abhandlung (Bd. LVI. dies. Jour pag. 409) versuchte ich schon damals durch Fällen m Alkohol das lösliche Amylon in fester Form darzustellen ich erwähnte dort aber, dass es mir nie gelungen sei, de ganzen Niederschlag wieder aufzulösen. Ich hatte damal den Niederschlag auf dem Filter stets noch mit Alkoho ausgesüsst und ihn auch dort etwas trocken werden lassen Das brachte mich auf den Gedanken, ob nicht die Ursach dieses Widerspruchs darauf beruhe, dass der Niederschlag durch längeres Stehenlassen mit der Präcipitationsflüssigkeit oder mit absolutem Alkohol seine Auflöslichkeit verliere; doch haben mir Versuche gezeigt, dass sich der Niederschlag selbst nach 6 Tagen unter den genannten Umständen nicht verändere; der Grund kann also nur darin gesucht werden, dass der Niederschlag vielleicht etwas zu lange auf dem Filter getrocknet, und dadurch schon zum Theil in unlösliches Amylon übergegangen war.

Die weisse salbenartige Substanz stellt also das lösliche Amylon in fester Form dar; wird sie zwischen den Fingern zerrieben, so zeigt *sie eine starke Klebrigkeit und lässt sich sogar durch Aufheben derselben in Fäden ziehen;* diese Klebrigkeit verschwindet aber sehr bald vollständig und dann lässt sich die Masse in kleinen Partikeln von den Fingern abreiben, etwa so, wie die abgestossene Epidermis von der Oberfläche der Hand; es ist einleuchtend, dass diese Erscheinung von dem Uebergange des löslichen Amylon in das unlösliche abhängt.

Lässt man das eiweissartige unlösliche Amylon vollständig eintrocknen, so wird es gelblich, durchsichtig und so hart wie Dextrin oder Gummi.

Ich erkläre hiermit ausdrücklich, dass *die Bezeichnung lösliches und unlösliches Amylon sich nur allein auf das Verhalten gegen kaltes Wasser bezieht*, denn wie der Versuch 3. zeigt, ist das unlösliche Amylon in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers vollkommen löslich. Jenes Verhalten aber und der grosse Contrast in den übrigen Eigenschaften

dieser beiden Modificationen begründen vollständig eine bestimmte trennende Bezeichnung.

Ich möchte, ehe ich diesen Abschnitt schliesse, noch einer Erscheinung erwähnen, die allen Menschen bekannt, die aber mit Ausnahme Boussingault's (Siehe dies. Journal, Bd. LVIII, pag. 234) von Keinem erkannt worden; ich meine nämlich das Altbackenwerden des Brodes. B. ahnte mit Recht, dass dieses auf einer Aenderung im Molecularzustande des Brodes beruhe; ich brauche wohl kaum auszuführen, wie das frische, weiche Brod das Amylon in reinem Zustande enthalte, wie etwa die Röhre 2. in den oben erwähnten Versuchen, dass in dem altbackenen Brode aber zum grössten Theile jenes feuchte Amylon in die nicht klebende unlösliche Modification übergegangen sei.

Um über den Uebergang des Amylon in Dextrin durch den Röstprocess in's Reine zu kommen, und zu erfahren, ob meine oben erwähnte Ansicht die wirklich richtige sei, füllte ich von Neuem zwei Glasröhren mit 1 Vol. Stärke und 30—40 Vol. Wasser, schmolz sie zu und erhitzte sie 5 Tage lang im Wasserbade; am 6. Tage wurde eine der Röhren geöffnet, während die andere von Neuem in's Wasserbad versenkt wurde. Allerdings zeigte die erste Röhre neben Amylon Spuren von Dextrin, aber auch in der zweiten Röhre, die also um eine mehr als doppelt so grosse Zeit erhitzt worden, erhielt ich mit Jod keine stärkere Reaction auf Dextrin.

Endlich trocknete ich Amylon bei 150°*) so lange, bis kein Gewichtsverlust stattfand, und brachte etwas davon in ein Reagensglas (ich will es im Folgenden mit „Röhre *a*“ bezeichnen), das leicht mit einem Korkstöpsel verschlossen wurde; in derselben Weise wurde *lufttrockne* Stärke in ein zweites Reagensglas (das ich „Röhre *b*“ nennen will) gethan, und nun erhitzte ich beide Gläser zusammen

---

*) Bei 100° trocknet die Stärke sehr schwer und langsam aus, denn 5,708 lufttrockner Stärke zeigten nach zweitägigem Trocknen ein Gewicht von 4,708; wurde sie dann 1 Stunde lang bei 150° erhitzt, so sank das Gewicht auf 4,670. Bei 150° erhält man die Stärke in kurzer Zeit vollkommen trocken.

eine halbe Stunde lang in einem Oelbade bei 210° bi 214° C.

Der Inhalt beider Glasröhren war lichtbräunlich, jedoch Röhre *a* dunkler, als *b*. Während des Erhitzens sammelte sich am obern Ende der Röhre *b* viel Wasser an, während die Röhre *a* nur sehr schwachen Anflug zeigte. Der Inhal der Röhre *a* löste sich in kochendem Wasser mit de grössten Leichtigkeit und reagirte fast nur auf Dextrin der Inhalt der Röhre *b* dagegen löste sich schwieriger und zeigte neben Dextrin noch ziemliche Mengen von löslichem Amylon. Dieser Versuch erweist demnach auf das Bestimmteste das Entgegengesetzte meiner oben ausgesprochenen Ansicht, nämlich, dass bei der Umwandlung des Amylon in Dextrin durch Erhitzen die Gegenwart von Feuchtigkeit nicht nur nicht nothwendig, sondern sogar hinderlich sei.

Wie erwähnt, war der Inhalt der beiden Röhren bräunlich; es muss also bei der angewandten Temperatur, die erfahrungsmässig als diejenige feststeht, wobei eine Umwandlung des Amylon in Dextrin erfolgt, schon eine leichte Zersetzung eines Theils der Stärke stattgefunden haben. — Dieser Gedanke führte mich darauf, zu untersuchen, ob nicht auch eine Säure dabei entstände, und in der That färbte sich blaues Lakmuspapier sehr deutlich roth, als ich den Inhalt der Röhre *a* sowohl, als *b* mit etwas Wasser zu einer dicklichen Flüssigkeit zerrieb und das Lakmuspapier einige Minuten darin liegen liess.

Leiocom entsteht also auch durch Einwirkung von Säure auf Amylon, nur dass sich die Säure bei der hohen Temperatur aus dem Amylon selbst erzeugt.

II.

Neue Methode zur Scheidung des Hämatins vom Globulin.

Von

Dr. v. Wittich.

Nachfolgende äusserst einfache Methode zur Darstellung eines globulinfreien Hämatins gründet sich auf eine bereits von Berzelius*) gemachte Angabe, dass nämlich alle Salze mit alkalischer Basis im Stande sind, das mit Globulin verbundene Hämatin aus seiner Lösung auszuscheiden. Lehmann**) widerspricht dieser Behauptung und führt sie auf einen Irrthum Berzelius's zurück, der nicht (wie er glaubt) mit einer Lösung des Hämatoglobulins experimentirte, sondern mit durch Wasserzusatz auf endosmotischem Wege bedeutend aufgeblähten Blutkörperchen, die keineswegs ihren Farbstoff abgegeben hatten, und dann auf Zusatz eines Salzes wieder zusammenschrumpften und zu Boden fielen. So richtig dieser Einwurf und die damit verbundene Deutung der Erscheinung auf den ersten Blick scheint, so fällt er doch bei genauerer Betrachtung in sich zusammen. Das Hämatoglobulin ist augenscheinlich in flüssiger Form in den Blutkörperchen enthalten; entziehen nun concentrirte Salzlösungen den letzteren auf endosmotischem Wege einen Theil seiner Flüssigkeit, woher folgt dann nicht jenes gelöste Hämatoglobulin dem zum Salze tretenden Wasser, wenn es in allen Verhältnissen in jenen Lösungen löslich wäre? Schon hieraus liesse sich mit vieler Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Löslichkeit des Hämatoglobulins durch alkalische Salze eben so wenig, wie die aller übrigen Proteïnkörper eine absolute ist, dass dasselbe vielmehr in sehr concentrirten Lösungen alkalischer Salze ungelöst bleibt, und

*) B. Lehrbuch der Chemie. 1840. Bd. IX. pag. 74.

**) L. Lehrbuch d. physiolog. Chemie. 2te Aufl. Bd. I. pag. 377

dadurch aus den Blutkörperchen herauszutreten gehindert wird.

Die Richtigkeit dieses Schlusses und somit jener Angabe B.'s beweist aber auch die directe Beobachtung. Man gewinnt eine vollkommen klare Lösung des Hämatoglobulins durch Behandlung defibrinirten Blutes mit Aether*). Die Art und Weise aber, wie letzterer den Blutkörperchen den Farbstoff entzieht, lässt sich bequem unter dem Mikroskope verfolgen. Bringt man einen Tropfen Blut mit einem Deckgläschen bedeckt unter das Mikroskop und behandelt ihn dann mit Aether, so sieht man: wie die am Rande des Präparates gelegenen Blutkörperchen, die unter dem Einflusse der Verdunstung bereits ein etwas geschrumpftes Ansehen gewonnen hatten, sich bei der Berührung mit Aether wieder glätten, dann aber immer kleiner werden, bis sie schliesslich fast spurlos verschwinden**). Setzt man mehr und mehr Aether zu, so vergehen in gleicher Weise fast alle Blutkörperchen des Präparates und nur an einzelnen Stellen findet man in dem jetzt intensiv rothgelb gefärbten, aber vollkommen klaren Serum zusammengeballte Haufen eines feinkörnigen farblosen Gerinnsels, die Reste der so ihres Inhalts beraubten Blutkörperchen und geringe Mengen des Serum-Eiweisses. An dem Blute solcher Thiere, dessen Zellen oval und deutlich kernhaltig sind, überzeugt man sich leicht: erstens dass dieselben nicht etwa bei Aetherzusatz bersten und so ihren Inhalt ausschütten, dann aber auch, dass ihre Hüllen nicht gelöst werden, und letzterer dadurch frei wird, wie dies von J. Weber***) behauptet wird; sondern dass sie anfangs einen Theil der ätherhaltigen Flüssigkeit endosmotisch aufnehmen und so sich glätten, dann aber durch einen umgekehrten Diffusionsstrom dem im Ueberschuss vorhandenen Aether ihren flüssigen Inhalt, also auch das gelöste

*) Ein ganz ähnliches Verfahren zur Darstellung einer Hämatoglobulinlösung giebt bereits Hünefeld an. (Dies. Journ. Bd. VIII, Jahrg. 1836, pag. 547.)

**) Aehnlich schildert auch Gerlach in seiner Gewebslehre das Verhalten der Blutkörperchen gegen Aether.

***) New-Yorker Medizin.-Monatsschrift 1852, April-Heft No. 4.

Hämatin abgeben. Zurück bleiben, wie man leicht sieht, die Kerne der Blutkörperchen, umgeben von der ziemlich eng anliegenden gerunzelten Hülle; und zwar erkennt man gar wohl, dass sie zum grössten Theil jene in dem gefärbten Serum schwimmenden farblosen Gerinnsel zusammensetzen. Im Grossen gewinnt man nun eine solche Lösung des Hämatoglobulins, wenn man Thier- oder Menschenblut mit Aether anhaltend schüttelt und allmählich so viel Aether neu zusetzt, als von dem Serum aufgenommen wird.

Das Blut wird hierdurch augenblicklich fast schwarzroth, und lässt man es wenige Minuten stehen, so scheidet sich sehr bald auf der Oberfläche ein farbloses Gerinnsel von der darunter stehenden dunkel-kirschrothen, aber vollkommen klaren und durchsichtigen Flüssigkeit. Letztere lässt sich von jenem leicht und klar abfiltriren, das dann mit salzfreiem Wasser mehrmals ausgewaschen farblos auf dem Filtrum zurückbleibt und nach seinem Verhalten gegen verschiedene Reagentien zu schliessen aus einem mit Fett gemengten Proteïnkörper besteht. Der Vorgang unter dem Mikroskop, so wie der Umstand, dass überhaupt nur geringe Mengen des Serum-Albumins durch Aether coaguliren, rechtfertigt den Schluss, dass der Rückstand auf dem Filtrum als Blutkörperchenhüllen, Kerne und farblose Blutkörperchen anzusehen sind mit nur geringer Beimischung von Serum-Albumin.

Wird jene in angegebener Art gewonnene Hämatoglobulinlösung, die abfiltrirt keine Spur von Formbestandtheilen des Blutes mehr enthält, mit einer sehr concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gemischt, so verliert die Lösung sehr bald ihre klare Durchsichtigkeit und es sammelt sich auf ihrer Oberfläche ein schmutzig-rothbraunes Gerinnsel. Setzt man mehr und mehr Kali zu, so wird die darunter stehende Flüssigkeit vollkommen farblos, und lässt sich so abfiltriren. Wäscht man den Rückstand auf dem Filtrum mit Wasser aus, so löst er sich wieder zu einer dunkelrothen, bei auffallendem Licht und gegen eine weisse Fläche gehalten etwas ins Olivengrüne spielenden Flüssigkeit. Es wird also das gelöst vorhan-

dene Hämatoglobulin durch einen Ueberschuss von kohlen saurem Kali wohl ausgeschieden aus seiner Lösung, nich aber unlöslich gemacht. Von einer Gestaltveränderung nicht vorhandener Formelemente können die vorliegende Angaben selbstredend nicht abhängig gemacht werden sie müssen daher auf jenes bereits von Berzelius er wähnte Verhalten des Hämatoglobulins zurückgeführ werden. Wir werden später sehen, dass dasselbe nich nur dem Blutfarbstoff in seiner Verbindung mit dem Glo bulin, sondern auch ihm allein zukommt. Hier sei noch erwähnt, dass ferner auch das klar abfiltrirte Blutserum durch einen Ueberschuss eines Salzes mit alkalischer Basis nicht allein stark getrübt wird, wie dieses bereits Leh mann*) angiebt, sondern dass nicht unbedeutende Menge des Serumalbumins dadurch ausgeschieden werden und sich dann leicht abfiltriren lassen. Auch hier wird das Albumin nicht in seine unlösliche Form hiedurch überge führt, sondern löst sich leicht auf Wasserzusatz. Diese Be gränztheit der Löslichkeit des Albumins ist für die Blut analysen von der grössten Wichtigkeit. Lecanu**) scheide bekanntlich die Blutkörperchen vom Blutserum durch Zu satz von schwefelsaurem Natron, das so lange erneuer wird, bis das Serum farblos abfliesst. Es ist nach der vor stehenden Bemerkung gewiss, dass er auf dem Filtrum nicht zu übersehende Mengen Serumalbumins zurückbe hält, seine Blutkörperchenanalyse daher eben so unsicher ist, wie die des abfliessenden Serums, dem ein Theil seines Albumins fehlt.

Man kann nun zunächst ganz in der angegebenen Art verfahren, d. h. eine bestimmte Menge defibrinirten Blutes mit der erforderlichen Menge Aether schütteln, wo durch man ihm nicht allein bereits einen Theil seiner Fette, sondern auch einen Theil seiner Proteïnstoffe ent zieht. Die dann abfiltrirte Lösung wird hierauf so lange

---

*) A. a. O. Bd. II, pag. 208.

**) Die Methode ist alt, vergl. Lehmann Bd. II, pag. 207; neuer dings ist sie von Lecanu wieder in Anregung gebracht (*Compt. rend.* No. 6, 1852, 9. Août.)

mit neutralem kohlensauren Kali angerührt, bis das Gerinnsel auf vollkommen klarer Flüssigkeit schwimmt. Man kann aber auch gleich damit beginnen, dass man defibrinirtes Blut in angegebener Art mit kohlensaurem Kali behandelt. In beiden Fällen wird hierauf die Flüssigkeit abfiltrirt, und der Rückstand auf dem Filtrum bei einer Temperatur von nicht über 40° R. getrocknet. Derselbe erscheint dann als eine äusserst feste, spröde, graubraune Masse, die in einer Reibschaale möglichst fein zertheilt, nochmals bei etwas erhöhter Temperatur getrocknet wird, um sie möglichst wasserfrei zu machen. Noch warm wird sie mit absolutem Alkohol angerührt, grössere Mengen Alkohol allmählich zugesetzt und die ganze Masse dann in ein gut verschliessbares Gefäss gebracht. Schüttelt man dieses Gemenge anhaltend, so färbt sich der Alkohol sehr bald leicht roth, und lässt man dasselbe mehrtägig stehen, indem man es ab und zu schüttelt, so wird die Farbe nicht nur immer intensiver und zuletzt dunkel-granatroth, sondern auch der Bodensatz immer farbloser und schliesslich schmutzig-grau. Man kann die Lösung durch mässige Erwärmung beschleunigen. Ich brachte zu dem Behuf das Gemenge in eine enghalsige Flasche, deren Oeffnung ich mit einer thierischen Membran verschloss, und die ich dann in ein bis 40° R. erwärmtes Luftbad setzte. Meistens war dann schon nach 24 — 48 Stunden das Hämatin vollkommen gelöst und der Bodensatz farblos. Das Globulin ist bei noch niedrigerer Temperatur in geringen Mengen in Alkohol löslich, man muss daher den bei 40° R. gewonnenen Auszug erst vollkommen abkühlen, bevor man ihn filtrirt, da sich das bei + 20° R. gelöste Globulin dann wieder niederschlägt. Der Rückstand auf dem Filtrum wird so lange mit Alkohol ausgewaschen, bis letzterer farblos abfliesst. Wäscht man ersteren hierauf mit destillirtem Wasser aus, so findet sich in der abfliessenden Lösung ausser kohlensaurem Kali eine durch Salpetersäure gerinnende proteïnige Substanz. Hat man das Auswaschen so lange fortgesetzt, bis das Wasser frei von Salzen und organischer Substanz abfliesst, so findet sich auf dem Filtrum noch ein nicht unbedeutender Rest, der in Kalilösung zu

einer in Wasser nur wenig löslichen Gallerte verwandelt wird, durch Essigsäure aber selbst nach anhaltendem Kochen nicht gelöst wird.

Vollkommen wasserfreier Alkohol ist leider nicht darstellbar, und selbst der stärkste Alkohol nimmt nothwendig während der doch wenigstens etliche Stunden dauernden Digestion etwas Wasser auf, es sind daher auch stets, wenn auch nur geringe Mengen des kohlensauren Salzes mit in den alkoholischen Lösungen; ja es ist, wie wir weiter sehen werden, mehr als wahrscheinlich, dass die Anwesenheit desselben die Löslichkeit des Hämatins in Alkohol bedingt. Neutralisirt man nämlich, was bei der geringen Menge des Salzes allerdings äusserst schwierig ist, die Lösung ganz genau mit Schwefelsäure, so fällt mit dem viel schwerer löslichen schwefelsauren Salze auch das Hämatin zu Boden. Schon ein geringer Ueberschuss der Säure giebt uns jene bekannte saure alkoholische Lösung, die jedoch gleichfalls, wenn man den Ueberschuss der Säure an Ammoniak bindet, und den etwaigen Ammoniak-Ueberschuss verdunsten lässt, das Hämatin ausscheidet.

Wasser zur alkoholischen Lösung zugesetzt, fällt das Hämatin nicht; eben so wenig Essigsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt; wohl aber fallen die in Alkohol viel schwerer löslichen schwefelsauren und salpetersauren Kalisalze krystallinisch zu Boden; gleichzeitig verliert die Hämatinlösung ihre leicht olivengrüne Farbe und wird entschieden rothbraun.

Eine alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyd schlägt das Hämatin vollständig als eine grauröthliche Masse nieder; die darüberstehende Flüssigkeit ist farblos. Der Niederschlag löst sich in Wasser nicht wieder auf. Setzt man zu der alkoholischen Lösung des Hämatins gleiche Mengen Aether, so fällt dasselbe als eine schleimig-flockige, in Wasser und Alkohol wieder lösliche Substanz nieder; die darüber stehende fast vollkommen farblose Mischung enthält nur, wie man sich leicht nach ihrem Verdampfen überzeugen kann, eine geringe Menge eines

gelben Fettes gelöst. Man gewinnt ferner eine wässrige Lösung des Hämatins, indem man die alkoholische abdampft, dem trocknen Rückstand seine Fette mit Aether entzieht und ihn dann in Wasser löst. Die Lösung ist, je nach ihrem Concentrationsgrade, hell oder dunkelroth, ja wohl dunkel braunroth, immer aber spielt sie leicht ins Olivengrüne und ist vollkommen klar. Fällt man das kohlensaure Kali, das noch mit in der Lösung ist, durch Weinsäure aus, so fällt auch das Hämatin zu Boden, ein Umstand, der es wahrscheinlich macht, dass auch die Löslichkeit desselben in Wasser von der Gegenwart eines in Wasser löslichen Salzes abhängig ist. Setzt man geringe Mengen einer anorganischen Säure zu, die möglichst genau eben nur das kohlensaure Kali neutralisiren, so bleibt die Flüssigkeit noch gefärbt; setzt man jedoch grössere Mengen derselben zu (Essigsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure), so fällt der Farbstoff in Form kleiner, schnell zu Boden sinkender rothbrauner Flocken nieder, und der so gewonnene Niederschlag löst sich nicht wieder in Wasser, wohl aber sehr leicht in Essigsäure und Schwefelsäure. Salpetersäure löst selbst in erhöhter Temperatur nur wenig, Salzsäure gar nichts.

Gekocht wird die Farbe der Lösung deutlich grün, bleibt aber klar; das Hämatin coagulirt nicht. Blei- und Kupfersalze schlagen dasselbe vollkommen nieder. Weder Kali, noch Natron oder Aetzammoniak verändern die Lösung, nur wird sie ein wenig dunkler braunroth. Wohl aber scheidet eine sehr concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali das Hämatin ganz in derselben Art aus, wie wir es oben bei seiner Verbindung mit dem Globulin sahen. Lässt man die wässrige Lösung eintrocknen, so erscheint das Hämatin in Form kleiner Körnchen, die isolirt oder zusammengeballt den Boden des Gefässes bedecken, nie sah ich es eine Krystallform annehmen. Trocknet man kleine Mengen auf dem Objectglase ein, so sieht man oft sehr schön gefärbte Krystalle, die sich in Wasser schnell lösen; mit concentrirter Essigsäure aber trocken behandelt Kohlensäure entweichen lassen, während der mit in die Krystallisation hineingezogene Farbstoff wie eine leere

Hülse noch die Krystallform des Kalisalzes beibehält, nur etwas geschrumpftere Seiten und Ecken zeigt.

Aetherische Oele lösen nur äusserst geringe Mengen und färben sich schwach gelb; fette Oele dagegen scheinen gar nichts von dem Hämatin aufzunehmen. Leitet man Chlorgas durch die wässrige Lösung, so entfärbt sich das Hämatin vollkommen und fällt als ein weisses flockiges Gerinnsel zu Boden. Behandelt man das eingedampfte trockne Hämatin mit concentrirten Säuren, so löst es sich unter Kohlensäure-Entwicklung in Essigsäure und Schwefelsäure; Salpetersäure färbt sich wohl leicht gelb, löst aber nicht alles; Salzsäure löst gar nichts. Verdünnt man die sauren Lösungen mit Wasser, so fällt das Hämatin nach einiger Zeit wieder vollständig zu Boden. Gelang es mir nicht, das Hämatin in Krystallform aus seiner Lösung zu gewinnen, so konnte ich auch nie jene von Teichmann neuerdings beschriebenen Häminkrystalle durch Behandlung des trocknen Hämatins mit Essigsäure darstellen, ein Umstand, der es wahrscheinlich macht, dass dieselben wenigstens nicht allein dem Hämatin ihren Ursprung verdanken.

Im Platintiegel erhitzt verkohlt das Hämatin ohne wie Eiweiss und andere Proteïnkörper sich vorher aufzublähen, verbrennt mit brenzlichen, gelben Dämpfen und hinterlässt eine braun-gelbliche Asche.

III.

Ueber die Aequivalentbestimmung einiger flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Brom.

Von

Greville Williams.

(Chem. Gaz. Octbr. 1853. No. 263. p. 365.)

Während meiner Versuche über die flüchtigen Oele fand ich, dass bei Zusatz überschüssigen Terpenthinöls zu Brom bei Gegenwart von Wasser Geruch und Farbe des Haloids zerstört wurden und eine weisse, aromatische, ölige Flüssigkeit sich bildete. Da nach einer gewissen Zeit die

allergeringste Menge Terpenthinöl hinreichte, diese farblose Verbindung hervorzubringen, so gab dieses Verhalten eine einfache Methode ab, die Aequivalente flüssiger Kohlenwasserstoffe zu bestimmen.

Es wurden daher zunächst die wichtigeren Oele aus der Terebenreihe untersucht, zu welcher Classe von C_5H_4 sie gehörten. Bekanntlich leiteten Deville seine Versuche anfangs zu der Formel $C_{40}H_{32}$, dann zu $C_{80}H_{64}$ und später zu $C_{20}H_{16}$. Löwig nimmt $C_{10}H_8$ an, während andere Chemiker C_5H_4 als wahrscheinlichere Formel betrachten. Ich will nicht auf der Richtigkeit einer dieser Formeln bestehen, aber es stellt sich als sehr wahrscheinlich heraus, dass die vorher angeführte Verbindung aus einfachen Aequivalenten Brom und Terpenthinöl besteht.

Fügt man Brom oder Jod zu sauerstofffreiem flüchtigen Oel, so werden durch die sehr heftige Einwirkung leicht die Produkte herausgeschleudert und die Gefässe zertrümmert; fügt man aber vorher Wasser hinzu, so mässigt sich die Einwirkung. Unter diesen Umständen entwickelt sich kein Wasserstoff, sondern es bildet sich die entsprechende Wasserstoffsäure.

51 Grns. Terpenthinöl wurden in einer verstopften Flasche mit ungefähr 20 Vol. Wasser vermischt und dazu Brom aus einem gewogenen Gefäss allmählich zugesetzt. Als bei dem heftigen Schütteln nach jedem erneuten Zusatz zuletzt das Oel anfing, einen röthlichen Stich zu bekommen und zu behalten, waren 117 Grns. Brom verbraucht. Besser ist es, umgekehrt zu verfahren, und zu einer gewogenen Menge Brom das Terpenthinöl aus einem Alkalimeter zuzusetzen. In einem Versuche nach dieser Methode sättigten 60,8 Brom 26,5 Terpenthinöl. Berechnet man aus beiden das Aequivalent, das des Broms = 80 gesetzt, so erhält man aus dem ersten Versuch 117 : 51 = 80 : 34,8, aus dem zweiten 60,8 : 26,5 = 80 : 34,8. Es entspricht also 34. C_5H_4.

Demnächst wurde derselbe Versuch mit einigen andern Oelen derselben Classe gemacht. Beim Citronenöl trat eine bedeutende Wärmeentwicklung und starke Reaction ein. Die Resultate der Versuche sind:

a.	65,6 Grns.	Brom	sättigten	28,9	Terpenthinöl.
b.	30,65	„	„	13,45	Citronenöl (bei 178° C. rectificirt.)
c.	51,00	„	„	21,00	„ (nicht rectif.)
d.	60,80	„	„	24,00	„ „ „
e.	34,10	„	„	14,85	Wachholderöl (b. 171° C. rectificirt.)
f.	44,50	„	„	20,20	„ (nicht rectificirt.)
g.	32,55	„	„	15,40	Sadebaumöl (b. 204° C. rectificirt.)
h.	51,50	„	„	27,70	„ (nicht rectificirt.)
i.	36,80	„	„	16,90	Lavendelöl (bei 185° C. rectificirt.)
k.	30,50	„	„	12,3	Kautschin.

Berechnet man diese Zahlen auf die procentige Zusammensetzung der Verbindungen, so ergiebt sich folgendes:

	Aequiv.	Ber.	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	k.
Br	1=80	70,8	70,1	70,2	71,45	72,14	70,3	69,5	68,6	65,71	69,2	71,94
C_5H_3	1=33	29,2	29,9	29,8	28,55	27,86	29,7	30,5	31,4	34,29	30,8	28,06

und die beiden ersten Versuche mit dem Terpenthinöl entsprechen 70,3 p. C. Brom und 29,7 p. C. C_5H_3.

Ein sehr gereinigter Kohlenwasserstoff aus destillirtem bituminösen Schiefer, dessen Siedepunkt ziemlich constant bei 149° C. war, gab bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 84,0 p. C. Kohlenstoff und 14,17 p. C. Wasserstoff; derselbe bildete mit Brom eine Verbindung, die aus:

		Berechnet.
C	51,32	52,4
H	8,65	8,7
Br	38,90	38,9

nach der Formel $C_{18}H_{18}Br$

bestand. Lavendelöl, dem man bisher die Formel $C_{15}H_{12}$ zutheilte, scheint also gleich mit dem Terpenthinöl zusammengesetzt.

Die durch lange Berührung mit der Luft oxydirten Oele erfordern weniger Brom zur Bildung der farblosen Verbindung.

Die obigen synthetischen Resultate sind unter der Voraussetzung berechnet, dass aus dem Oel 1 Aeq. Wasserstoff bei der Verbindung ausgetreten und dass zufolge

der Substitutionsgesetze an seine Stelle 1 Aeq. Brom eingetreten ist, während der ausgetretene Wasserstoff mit dem Haloid die Wasserstoffsäure gebildet hat. Aber obwohl die über der Bromverbindung stehende Flüssigkeit stets sauer war, so wechselte doch der Gehalt an Säure und sättigte z. B. in den beiden ersten Versuchen 11,6 und 13,4 Grns. kohlensaures Natron. Da sich jedoch bei der Einwirkung des Broms kein Wasserstoff entwickelt, so muss die Zersetzung nach $C_5H_4 + 2Br = C_5H_3Br$ und HBr stattfinden; aber wir haben gesehen, dass nur 1 Aeq. Brom zur Sättigung erforderlich ist, es scheint daher das Haloid unter den angeführten Umständen mit dem Terpenthinöl ohne Zersetzung sich zu verbinden. Nichts desto weniger konnte von der letzten Annahme aus die Zusammensetzung nicht berechnet werden, da diese Frage nur durch genaue Untersuchung der Zersetzungsprodukte entschieden werden kann. Denn es ist keineswegs leicht, die analytischen Resultate bei der Differenz von nur 1 Aeq. Wasserstoff so genau zu erhalten. Die Zersetzung der Bromverbindung des Terpenthinöls durch Zink wird hoffentlich diese Zweifel aufklären.

Die in der obigen Tabelle aufgestellten Zahlen zeigen jedenfalls grosse Annäherung an die Formel C_5H_3Br und in Versuchen mit andern Oelen wurden ebenfalls Resultate erhalten, welche zeigten, dass entweder C_5H_3 oder C_5H_4 die wahre Constitution jener Oele ist, nicht ein Multiplum dieser Formel.

IV.

Ueber das spec. Gewicht einiger Holzkohlen.

Von

G. Werther.

Man kann bei der Holzkohle eben so wie bei andern zusammenhängenden porösen Körpern offenbar ein zweifaches spec. Gewicht unterscheiden, dasjenige, welches das Volum der Substanz einschliesslich der in den Poren enthaltenen Luft angiebt — wir wollen es das *relative* spec. Gewicht nennen — und das, welches das Volum ohne jene

Luft in den Poren ausdrückt — dies mag das *absolute* spe Gewicht heissen.

Das erstere von beiden ist von vielen Experimentator ermittelt worden, namentlich für die bei technischen Op rationen, zum Heizen u. s. w., vorzugsweise angewendete Holzkohlenarten, und es ist auch, um den praktische Werth einer Kohle festzustellen, augenscheinlich das einzig Kriterium von Werth. Aber wenn man einen Blick au die Zahlen wirft, so findet man wenig Uebereinstimmun und dieses wird Niemand befremden, wenn er die Schwie rigkeit erwägt, welche sowohl die gleichmässige Darstel lung vermittelst der verschiedenen Verkohlungsmethoden als auch die Herstellung der verschiedenen Kohlen in ver gleichsfähigem Trockenheitszustande u. dgl. mit sich führt Die Angaben, denen man jetzt das meiste Vertrauen zu schenken pflegt, sind die von Hassenfratz, welche auch in die meisten wissenschaftlichen und technischen Lehr- bücher übergegangen. Darnach ist das spec. Gewicht der

Birkenkohle	0,203
Eschenkohle	0,200
Elsbeerkohle	0,196
Rothbuchenk.	0,187
Weissbuchenk.	0,183
Ulmenk.	0,180
Rothtannenk.	0,176
Ahornk.	0,164
Eichenk.	0,155
Birnbaumk.	0,152
Erlenk.	0,135
Lindenk.	0,106

Nach Rumford's allgemein verbreiteter Behauptung ist das spec. Gewicht der Holzkohle von dem spec. Gew. des Holzes, woraus sie bereitet ist, abhängig. Wenn man aber die Zahlen in der obigen Tabelle ansieht, so kann entweder Rumford's Ansicht nicht völlig richtig sein, oder die Zahlen verdienen nicht das Vertrauen, welches man ihnen schenkt, denn dort sind Kohlen von entschieden weichen Hölzern specifisch schwerer, als Kohlen von entschieden harten Hölzern. Und doch hat mit Rücksicht auf

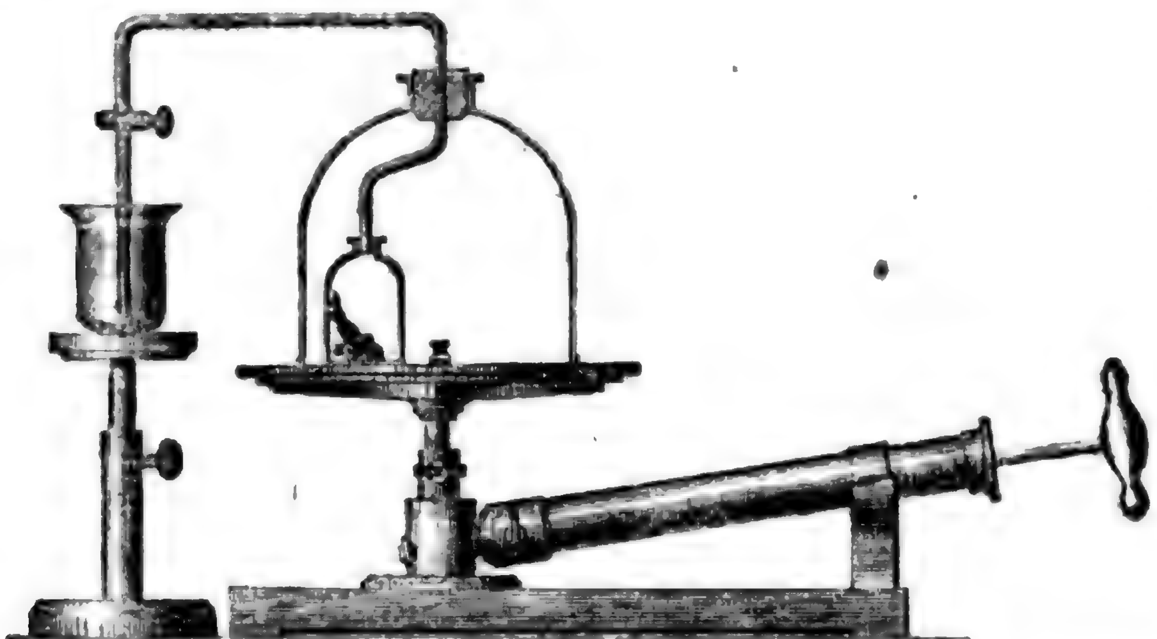
die Structur der Holzfasern, durch welche die Härte oder Weiche eines Holzes ja bedingt ist, Rumford's Ansicht so viel Wahrscheinliches, dass man nur dann von ihr abzugehen geneigt sein möchte, wenn nachgewiesen würde, dass entweder die neben dem vegetabilischen Faserstoff im Holz vorhandenen übrigen Bestandtheile organischer Natur von Einfluss sind und eine Kohle von wesentlich anderen Eigenschaften, als der Faserstoff, liefern, oder dass in manchen Hölzern eine *ungewöhnliche* Anhäufung oder Verringerung der Aschenbestandtheile stattgefunden habe. Ersteres kann zufolge der Analysen, die wir von den verschiedenen Holzarten besitzen, nicht der Fall sein und Letzteres ist bisher auch noch nicht nachgewiesen worden. Es mögen daher die oben erwähnten auffallenden Abweichungen eine Ungenauigkeit der Zahlenwerthe sein, welche in den ebenfalls oben berührten Schwierigkeiten bei Bestimmung des spec. Gewichts ihren Grund hat.

Wäre das Vorhandensein der gewöhnlich vorkommenden festen feuerbeständigen Bestandtheile oder die Anwesenheit der andern organischen Bestandtheile neben dem vegetabilischen Faserstoff von erheblichem Einfluss auf das spec. Gewicht der Kohle, so müsste sich dieser deutlicher kund thun, wenn man statt des relativen das absolute spec. Gewicht der Kohle nimmt. Denn da das spec. Gew. der Cellulose, aus welchem Holz sie auch entlehnt sein mag, dasselbe ist, so ist zu erwarten, dass auch das absolute spec. Gew. der aus der Cellulose dargestellten Kohle dasselbe ist, vorausgesetzt, dass man bei der Verkohlung durch das dabei eingeschlagene Verfahren sich eines nahezu gleichmässigen Produkts versichert. Man muss natürlich dann die gewonnene Kohle in Rücksicht auf ihre Elementarzusammensetzung und Aschenbestandtheile untersuchen.

Um nun für diesen Zweck unter einander vergleichbare Substanz zu erhalten, ist es nöthig, 1) dass die zu untersuchenden Holzstücken bei derselben Temperatur oder wenigstens bis zu demselben empirischen Zeichen für jede dieselben Vorschriften befolgende Verkohlungsmethode verkohlt seien, 2) dass sie nahezu von gleicher Dicke und gleichem Alter gewählt seien, 3) dass sie in den Gefässen,

worin die Verkohlung geschah, denselben Ort (entweder die Mitte, oder den Rand) einnahmen, 4) dass sie vor der Verkohlung denselben Grad der Trockenheit besassen, 5) dass die Verkohlung bei allen auf dieselbe Weise langsam und bei allmählich sich steigernder Hitze vor sich ging. Da alle diese Anforderungen bei einer Reihe von Holzarten erfüllt waren, so versuchte ich das absol. spec. Gewicht der daraus erhaltenen Kohlen zu ermitteln und theile die gewonnenen Resultate im Nachstehenden mit.

Zuvörderst will ich die Methode beschreiben, die ich anwendete und welche durch nebenstehende Zeichnung erläutert ist.



In den Tubulus der Glocke der Luftpumpe wurde ein Kork befestigt, welcher, mit Collodiumlösung überzogen, gut luftdicht schloss. Durch den Kork ging das zwei Mal rechtwinklig gebogene, mit einem Glashahn versehene Glasrohr, welches aussen durch die Flüssigkeit, in welcher das spec. Gewicht der Kohlen genommen werden sollte (Wasser oder Alkohol), abgesperrt war. Wenn das leere 1000 C. C.-Fläschchen mit der Kohle unter die Glocke gestellt war, wurde bei offnem Hahn langsam angesogen, bis die Sperrflüssigkeit ein wenig oberhalb des Hahnes stand, dann dieser abgesperrt und nun die Glocke, unter welcher überdies ein Manometer stand, bis auf ungefähr 4—5 Linien ausgelerrt. Dann wurde der Hahn sehr vorsichtig geöffnet, das Fläschchen ungefähr zur Hälfte gefüllt und dann wieder die Luft ausgepumpt. So wurde fortgefahren, bis nach

wiederholtem Auspumpen kein Luftbläschen sich mehr entwickelte. Die Kohlen wurden alle bei 150° C. in einem Glasgefäss mit weitem Hals getrocknet, durch dessen doppelt durchbohrten Kork ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr bis auf den Boden reichte, welches am untern Ende mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung stand, während ein anderes rechtwinklig gebogenes Rohr durch jenen Kork nur eben in das Glas hineinragte und mit seinem andern Ende an einem Aspirator befestigt war. Dieses Glasrohr, in welchem die Kohlen getrocknet waren, wurde nach beendetem Trocknen und Erkalten im trocknen Luftstrom mit einem Kork fest verschlossen und gewogen und das Gewicht der Kohle nach Entfernung der letztern durch Gewichtsdifferenz bestimmt. Die Kohle wurde immer in groben Stücken genommen und in der Regel nicht mehr, als zu einem Versuch dienen sollte, damit beim Oeffnen des Glases keine Kohle wieder mit zurückgewogen würde, welche dann Gase aus der Luft aufgenommen hätte. (Directe Versuche belehrten mich, dass die Gewichtsvermehrung frisch ausgeglühter Kohle in wenigen Minuten bis zu 5 p. C., in manchen Fällen sogar bis zu 12 p. C. betrug.)

Obigen Apparat stellte ich zusammen, als ich viele Versuche unter der Luftpumpe angestellt hatte, in denen aus den groben Kohlenstücken, wenn sie mit der Flüssigkeit, welche ¾ des Glases ausfüllte, 24 bis 36 Stunden in Berührung waren, nach zehn- bis zwölfmaligem Auspumpen die Luft immer noch nicht entfernt war. Dreimaliges Auspumpen genügt in dem oben gezeichneten Apparat in der Regel und in 2—3 Stunden ist die Bestimmung des spec. Gewichts beendet. Anfangs versuchte ich die Bestimmung mittelst Wasser, erhielt aber weniger gut übereinstimmende Resultate bei Proben desselben Stückes, die neben einander lagen, als mit Alkohol von 98 p. C. Ausserdem reagirte das Wasser, was mit den Kohlen in Berührung war, immer stark alkalisch und nahm mehr oder weniger viel Salze auf, während der Alkohol nach vollendetem Versuch beim Verdunsten keinen oder einen kaum bemerkbaren Rückstand hinterliess. Ich versuchte es auch ausserdem mit Terpenthinöl und Chloroform, um die etwaige Auflösung

von Salzen zu verhüten, habe aber keine wesentlichen Vorzüge an jenen Substanzen vor dem Alkohol wahrgenommen, blieb daher bei letzterem. Das spec. Gewicht in Alkohol ermittelt, ist auf das des Wassers von + 15° C. umgerechnet.

Die Analysen, um die quantitativen Mengen des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu ermitteln, sind auf die bekannte Weise in dem Mitscherlich'schen Apparat in einem Sauerstoffstrom angestellt. Es ist zweckmässig, die zu verbrennende Kohle nicht fein zu pulverisiren, sondern in gröblichen Stücken anzuwenden, sonst setzt sich bei Ueberleiten des Sauerstoffs, wenn auch nur ungefähr $^1/_8$ der Längenschicht zur Rothgluth erhitzt ist, die ganze Masse in Brand und es entweicht unabsorbirte Kohlensäure oder es wird gar die Kalilösung herausgeschleudert.

Die Ermittelung der Asche geschah theils durch Verbrennen der Kohle im Platintiegel, gemengt mit Platinschwamm, theils in einem Rohr im Sauerstoffgas. Zur Bestimmung des Achengehalts wurden gewöhnlich zwei, bisweilen drei Versuche angestellt. Ohne die Zahlen für die einzelnen Wägungen anzuführen, folgen hier die Resultate der Analysen in 100 Th. Die Kohlen waren bei 120 bis 130° C. getrocknet.

1. *Weinrebenkohle*, in dünnen Stäbchen von $^1/_4$ Zoll Rh. Durchmesser, von braunschwarzer Farbe, klingend.

C 87,6
H 3,05
Asche 4,12 (Mittel aus zwei Versuchen.)
Absol. spec. Gewicht 1,45.

2. *Faulbaumkohle*,*) dünne Stäbchen von $^3/_8$ Zoll Durchmesser, schwarzbraun, klingend.

C 90,93
H 3,03
Asche 1,56 (Mittel aus drei Versuchen).
Spec. Gew. 1,53.

*) *Prunus Padus.*

3. *Weidenkohle*, braunschwarz, klingend, in Stäbchen von 1/4 Zoll Durchmesser.

C	89,87
H	2,94
Asche	1,66 (Mittel aus drei Versuchen).

Spec. Gew. 1,55.

4. *Pappelkohle*, in Stäben von 3/8 Zoll Durchmesser, braunschwarz und klingend.

C	87,48
H	2,92
Asche	2,06 (Mittel aus zwei Versuchen).

Spec. Gew. 1,45.

5. *Lindenkohle*, in Stäben von 3/8 Zoll Durchmesser, braunschwarz und klingend.

C	87,3
H	2,65
Asche	3,5 (Mittel aus zwei Versuchen).

Spec. Gew. 1,46.

6. *Erlenkohle*,*) in Stäben von 3/8 Zoll Durchmesser, braunschwarz, klingend.

C	90,96
H	2,6
Asche	1,62

Spec. Gew. 1,49.

7. *Eichenkohle*, in Stäben von 3/8 Zoll Durchmesser, schwarz, klingend.

C	88,2
H	2,8
Asche	1,6

Spec. Gew. ,53.

Obwohl aus den Zahlen der angeführten Versuche sich ergiebt, dass die absol. spec. Gewichte verschiedener, auf dieselbe Weise dargestellter Kohlen nicht beträchtlich von einander abweichen, dass also die aus dem wesentlichen Bestandtheil des Holzes, der Cellulose, entstandene Kohle

*) *Alnus glutinosa.*

wahrscheinlich der Hauptfactor in jenen Gewichten ist, so fehlen doch noch manche Thatsachen, um über die oben angeregte Frage Aufschluss zu ertheilen. Es müsste zuerst das spec. Gewicht der Aschen eliminirt werden. Dazu ist es erforderlich, die genaue quantitative Zusammensetzung jener Aschen zu kennen und nicht minder das spec. Gew. jedes der einzelnen Salze, welche die Asche ausmachen. Letzteres ist von vielen der Verbindungen, die in der Asche vorkommen, noch unbekannt, und bei ersterer würden häufig noch Zweifel übrig bleiben, wie manche Bestandtheile mit einander verbunden zu betrachten sind. Es fehlt ferner jeder Haltpunkt für eine Annahme, wie man sich Wasserstoff und Sauerstoff (den Stickstoff vernachlässigt) gebunden denken soll, und doch sind sie gewiss nicht zu vernachlässigen bei einem Gesammtbetrag von durchschnittlich 8 bis 9 p. C. des Gewichts der Kohle.

Stellen wir das spec. Gew. und die procentige Zusammensetzung der verschiedenen Kohlen zusammen, so ergiebt sich folgende Tabelle, in welcher *a* die gefundenen, *b* die nach Abzug der Asche berechnete Zusammensetzung an Kohlen- und Wasserstoff enthält.

	Weinrebenkohle. a.	Weinrebenkohle. b.	Faulbaumkohle. a.	Faulbaumkohle. b.	Weidenkohle. a.	Weidenkohle. b.	Pappelkohle. a.	Pappelkohle. b	Lindenkohle. a.	Lindenkohle. b.	Erlenkohle. a.	Erlenkohle. b.	Eichenkohle. a.	Eichenkohle. b.
C	87,6	91,36	90,93	92,37	89,87	91,4	87,48	88,2	87,3	90,5	90,96	92,5	88,2	89,6
H	3,05	3,18	3,03	3,08	2,94	3,0	2,92	3,0	2,65	2,7	2,6	2,64	2,8	2,84
Asche	4,12	—	1,56	—	1,66	—	2,06	—	3,5	—	1,62	—	1,6	—
Spec. Gew.	—	1,45	—	1,53	—	1,55	—	1,45	—	1,46	—	1,49	—	1,53

Dass man aus dem absol. spec. Gewicht nicht auf die Abstammung einer Kohle aus einem weichen oder harten Holze schliessen könne, zeigen die Faulbaum- und Eichenkohle. Beide haben dasselbe spec. Gew., nahezu gleichen Aschengehalt und wenig abweichende Zusammensetzung. Dagegen weicht die Erlenkohle, welche mit Faulbaumkohle fast genau dieselbe Zusammensetzung und gleichen Aschengehalt hat, im spec. Gewicht von letzterer nicht unbedeutend ab. Die Weinrebenkohle hat, bei fast gleicher Zusammensetzung aber doppelt so grossem Aschengehalt, dasselbe spec. Gew. wie die Pappelkohle. Es erklärt also auch der grössere oder geringere Aschengehalt noch nicht Uebereinstimmung oder Abweichung im spec. Gew. der Kohlen.

Wenn demnach auch für die aufgeworfene Frage durch die vorstehenden Versuche noch nicht die Lösung gefunden ist, so habe ich doch dieselben mitgetheilt, weil es meines Wissens die ersten Versuche sind zur Ermittelung des absoluten spec. Gew. einiger Holzkohlen. Es theilt zwar Violette (s. d. Journ. LIX, 333) mit, dass die Dichte der Kohlen je nach der Temperatur bei ihrer Darstellung zwischen 1,402 und 2,002 schwanke. Aber die näheren Angaben über Methode der Bestimmung des spec. Gew. u. s. w. fehlen noch.

V.

Ueber die Analyse des Gusseisens.

Von

Campb. Morfitt und **James Booth.**

(Chem. Gaz. Oct. 1853. No. 263. p. 368.)

Den Einfluss fremder Beimengungen auf das Gusseisen kennt man bis jetzt nur wenig und die Verf. haben es sich zur Aufgabe gestellt, die Anwesenheit aller möglicher fremden Metalle im Gusseisen aufzusuchen, wenn sie auch

in noch so geringer Menge sich vorfinden sollten. Die Methode der Analyse war folgende:

Zunächst die Wahl und Form der zu untersuchenden Stücke anlangend, ziehen die Verf. vor, ganze Stücken von $^1/_8$ — $^1/_{10}$ Zoll Durchmesser von aus der Mündung gegossener Kanonen ausgebohrten Cylindern abzumeisseln und sie in diesem Zustande anzuwenden; sie halten die Pulverisirung deshalb für fehlerhaft, weil die mechanischen Einmengungen, wie Graphit und Schlacke, beim Pulverisiren so feine Theilchen bilden, dass von diesen sich etwas verstäubt, und weil die metallischen Körnchen sich nie in den Zustand der Feinheit bringen lassen, wie die Silicium- und Kohlenstoff-Verbindungen, und daher eine gleichmässige Mischung unmöglich ist.

Bestimmung des Kohlenstoffs. Nachdem die Verf. die bekannten Methoden von Berzelius, Berthier und andern Chemikern theils zu langwierig, theils unzuverlässig gefunden hatten, wendeten sie folgende mit glücklicherem Erfolge zur Bestimmung des Kohlenstoffs an: 1 Grm. des abgemeisselten Metallstücks und 5 Grm. Jod wurden in einem Becherglase mit etwas Wasser übergossen und in der Kälte sich selbst überlassen. Nach fünf bis sechs Stunden ist die Einwirkung beendet, wenn nur wenig Wasser angewendet wird. Die Lösung ist dunkelbraun und enthält flockige Materien, falls die Zersetzung des Eisens vollständig war, sonst findet man auch schwere Theile auf dem Boden, die durch Zusatz von etwas mehr Jod angegriffen werden. Ist die Zersetzung ganz vor sich gegangen, so wird schnell filtrirt, denn zu lange Einwirkung des Jods und zu grosse Verdünnung der Flüssigkeit bewirken Oxydation des Kohlenstoffs. Die Einwirkung muss ferner sehr gemässigt werden, sonst entweicht eine Substanz mit dem Geruch nach Chlorschwefel, und ungebührliche Wärme ist im Stande, einen Theil des Kohlenstoffs in lösliche Substanz zu verwandeln. Dies findet namentlich statt, wenn das Metall sehr fein vertheilt ist, und wahrscheinlich wird dabei Wasser zersetzt, dessen Sauerstoff Eisen und Kohle oxydirt. Die unlöslichen Stoffe werden auf ein gewogenes Filter gebracht, mit heissem Wasser, dann mit Chlorwas-

serstoffsäure und zuletzt mit heissem Wasser ausgewaschen und schliesslich im luftleeren Raume getrocknet. Die gewogene Menge wird hierauf im Platintiegel sehr stark geglüht, bis keine schwarzen Punkte mehr unter dem weissen Rückstande sind, und der Gewichtsverlust beim neuen Wägen ergiebt die ganze Menge des Kohlenstoffs, während der Rückstand Schlacke und Kieselerde oder Thonerde ist. Die Auflösung der Jodmetalle wird nicht weiter untersucht, weil der zu entfernende Ueberschuss an Jod die Bestimmung der Phosphorsäure zu unsicher macht.

Karsten's Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs, der als Graphit im Eisen vorhanden ist, fanden die Verf. nicht anwendbar, weil die Salpetersäure stets etwas auf den Graphit einwirkt, und wendet man gar rauchende Salpetersäure an, so bleibt Eisen, welches durch die sich bildende Kette (Kohle — Eisen) passiv geworden ist, ungelöst. Dagegen erfüllte die von Bromeis vorgeschlagene Methode, mit wenigen Modificationen angewendet, völlig ihren Zweck. 1 Grm. Metallstücke wurde bei mässiger Wärme mit Chlorwasserstoffsäure von 1,1 spec. Gewicht digerirt, das Unlösliche abfiltrirt und mit Kalilauge von 1,29 spec. Gew. zur Entfernung von Humus u. s. w. und schliesslich mit Salzsäure und heissem Wasser gewaschen. Nach dem Glühen wird das Gewicht des Rückstandes bestimmt und aus dem Verlust ergiebt sich die Menge des Graphits. Bei der Anwendung der Salzsäure ist wohl zu beachten, dass sie nicht zu concentrirt sei, sonst wandelt sie nicht blos die gebundene Kohle in Kohlenwasserstoffe und lösliche Humussubstanzen um, sondern sie wirkt auch auf Kohlenstoff. Wenigstens erschliessen dieses die Verf. aus einer Reihe von Versuchen mit starker und schwacher Salzsäure, in denen sehr abweichende Resultate erhalten wurden. (Kann man aber bei so geringen Mengen angewandter Substanz und bei einem Stoff wie Gusseisen eine völlige Gleichmässigkeit in der Zusammensetzung erwarten? Anm. d. Red.) Wenn aber die Säure zu verdünnt und die Temperatur zu niedrig ist, so geht etwas des gebundenen Kohlenstoffs nicht fort als Gas, sondern bleibt beim Graphit zurück in Gestalt eines feinen Pulvers.

Die Menge des gebundenen Kohlenstoffs ergiebt sich aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Totalbestandes und des Graphits.

Silicium und Schlacke. Um Silicium und Schlacke zu bestimmen, kann weder der Rückstand von der Behandlung des Eisens mit Jod, noch der von der Behandlung mit Salzsäure dienen. Ersterer enthält phosphorsaure Thonerde und wahrscheinlich auch Kalkerde und Magnesia, und fällt daher stets reichlicher aus als letzterer. Dieser enthält weniger Kieselsäure, weil davon in Salzsäure gelöst bleibt und durch Abdampfen nicht unlöslich gemacht werden darf, ohne die Umänderung eines Theils Kohlenstoff in Humus und eine partielle Zersetzung von Schlacke fürchten zu müssen. Es ist daher am zweckmässigsten, eine neue Probe in Salzsäure von 1,06 spec. Gew. aufzulösen und bei dieser Gelegenheit in einem geeigneten Apparat zugleich auf etwaige Anwesenheit von Arsenwasserstoff das Gas zu prüfen. Die Lösung wird dann zur Trockne gedampft, der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure wieder digerirt und nach dem Auswaschen mit Säure und Wasser geglüht, bis aller Kohlenstoff verbrannt ist. Dann kocht man denselben ein Paar Minuten mit Kalilösung von 1,1 spec. Gew., wodurch Kieselsäure sich löst und Schlacke zurückbleibt. Stärkere Kalilauge zersetzt die Schlacke, Sodalösung lässt beim Erkalten leicht kieselsaures Natron ausscheiden.

(Fortsetzung folgt.)

VI.
Neue Trennungsmethode des Kobalts vom Nickel.

Von

Otto Köttig.

Die von Ed. Saint-Evre in dies. Journ. Bd. LIV, pag. 84 und ausführlicher Bd. LVIII, pag. 185 beschriebene gelbe Kobaltverbindung ($2(N_2O_8, CO, KO)HO$ nach St.-Evre) veranlasste mich, die Darstellung eines analogen Nickel-Doppelsalzes zu versuchen, was mir jedoch nach der von

St.-E. für die Erzeugung der Kobaltverbindung angegebenen Verfahrungsweise nicht gelang.

Ich habe das abweichende Verhalten des Nickels benutzt, um eine Trennungsmethode des Kobalts vom Nickel darauf zu gründen und bei den hierüber angestellten Versuchen folgendes Verfahren eingeschlagen.

Nachdem ich die zu untersuchende Substanz von allen Nebenbestandtheilen befreit hatte, so dass nur noch Kobalt und Nickel in Lösung waren, fällte ich mit Aetzkali das Oxydgemenge aus und sammelte es auf einem Filtrum, löste dann den noch feuchten Niederschlag in Salpetersäure auf und entfernte den grössten Theil der überschüssig zugesetzten Säure durch Verdampfung.

Die concentrirte Lösung der salpetersauren Oxyde ward nun in eine ebenfalls concentrirte, salpetrigsaures Natron enthaltende, Mutterlösung (durch längeres Schmelzen von Natronsalpeter, Auflösen der erkalteten Masse in wenig heissem Wasser und Entfernung des unzersetzten Salpeters durch Krystallisation erhalten) gegossen und damit innig gemengt.

Es ist unbedingt nothwendig, von der möglichst concentrirten Mutterlösung eine grosse Quantität anzuwenden.

Hat man es mit einer sehr kobaltreichen und nickelarmen Substanz zu thun, so entsteht hierbei gewöhnlich eine braune, zuweilen trübe Flüssigkeit, ist die Substanz hingegen sehr reich an Nickel, so bleibt die Lösung grün und oft fällt dann schon die Kobaltverbindung heraus.

Zu dem jetzt in der Regel sauer reagirenden Gemisch wird nun Aetzkalilösung bis zum Eintreten der alkalischen Reaction hinzugefügt und nun wiederum zu dem entstandenen Magma so lange Salpetersäure zugesetzt, bis Lakmuspapier stark geröthet wird. Unter Ausstossen untersalpetersaurer Dämpfe entsteht das gelbe Kobaltsalz und Nickel bleibt in Lösung.

Man lässt die Flüssigkeit sich vollständig klären und filtrirt nicht eher, bis jede Gasentwicklung aufgehört hat, was oft längere Zeit erfordert.

Nach erfolgter Filtration wäscht man den gelben Niederschlag mit Weingeist, der mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, aus, trocknet und wiegt denselben.

Da bis jetzt noch nicht mit vollständiger Sicherheit ermittelt ist, ob die gelbe Kobaltverbindung immer eine ganz gleiche Menge Kobalt enthält und da namentlich bei meinen Versuchen durch Anwendung einer mir zufällig zu Gebote stehenden, salpetrigsaures *Natron* enthaltenden Mutterlösung, die Verbindung theils Natron, theils, durch spätere Anwendung von Aetzkali, Kali aufgenommen haben konnte, musste ich von der Berechnung des Kobaltgehaltes ganz absehen und habe mich vor der Hand blos darauf beschränkt, die Kobaltverbindung auf einen Nickelgehalt zu prüfen.

Anzustellende Untersuchungen müssen erst darthun, ob die gelbe, nur Kali oder nur Natron enthaltende Kobaltverbindung auf dem hier eingeschlagenen Wege erzeugt, immer von gleicher Zusammensetzung ist. Ehe man hierüber bestimmte Resultate erlangt hat, wird man genöthigt sein, durch Auflösen derselben in Säuren, Fällen mit Aetzkali etc. den Kobaltgehalt zu ermitteln.

Die Nickelsolution wird verdampft, um den Alkohol zu entfernen, das Salz dann mit Salzsäure übergossen und in Wasser vollständig gelöst. Hierauf mittelst Aetzkali das Nickeloxydul präcipitirt.

Nach der vorstehend beschriebenen Methode habe ich bis jetzt zwei Untersuchungen ausgeführt.

Zuerst unterwarf ich ein nur wenige Procente Kobalt enthaltendes Nickelmetall dieser Prüfung und konnte in der hierbei abgeschiedenen gelben Kobaltverbindung durch Plattner's höchst genaue Nickelprobe keine Spur Nickel und im erhaltenen Nickelniederschlag eben so wenig eine Spur Kobalt nachweisen.

Zweitens untersuchte ich ein nur einige Procente Nickeloxydul enthaltendes Kobaltoxydul, und auch hier fand ich die abgeschiedene Kobaltverbindung ganz nickelfrei und im gewonnenen Nickeloxydul nur eine Spur Kobalt.

Es dürfte demnach anzurathen sein, bei der Untersuchung sehr kobaltreicher und zugleich sehr nickelarmer

Substanzen das erhaltene Nickeloxydul nochmals der Trennungsoperation zu unterwerfen.

Um die Zuverlässigkeit meines Trennungsverfahrens noch weiter zu prüfen, habe ich mehrere neue Untersuchungen begonnen. Nach Beendigung derselben werde ich sowohl die erlangten Resultate, wie auch die von mir vorgenommenen Abänderungen in der Ausführung der Methode in diesem Journal zur allgemeinen Kenntniss bringen.

VII.

Analyse der Schmelzprodukte von Kaafjord's Kupferwerk.

Von

A. Stromeyer.

(Nyt Magaz. for Naturvidenskaberne VII, p. 70.)

Durch Herrn Thomas Güte erhielt ich eine Sammlung Proben von Kaafjord's Kupferwerk, die dem Schmelzbetrieb im Flammenofen während des Jahres 1849 entnommen waren. Der dort übliche Process besteht in folgenden Operationen:

1. Da das Erz viel Kalk und Magnesia, aber wenig Schwefelkies enthält, so wird nur ein geringer Theil (1849 ungefähr 8 p. C.), der reicher an Schwefelkies ist, in Haufen geröstet, wie in Röraas.

2. Das geröstete und rohe Erz wird zugleich mit den Schlacken von No. 4. und 5. im Flammenofen geschmolzen, wobei man Stein und Schlacke erhält. Letztere wird sortirt, die steinhaltige beim nächsten Erzschmelzen zugesetzt, die steinfreie weggeworfen oder zu Mauersteinen geformt.

3. Der Stein wird, wie zu Röraas, in Stadeln geröstet.

4. Der geröstete Stein wird mit Schlacken von No. 6. und 7. und mit dem reichsten Erz von Raipas Grube (Bunt-

kupfererz) im Flammenofen geschmolzen. Dabei erhält man einen neuen Stein, welcher in Kaafjord Weissmetall (in England Blaumetall) heisst. Die Schlacke kommt zum Erzschmelzen.

5. Das in flache Blöcke gegossene Weissmetall wird bei schwacher Hitze im Flammenofen geröstet, bis es halbgeschmolzen niedergesunken ist, dann verstärkt man die Hitze bis zur vollkommnen Schmelzung. Ungefähr die Hälfte des Produkts besteht aus metallischem Kupfer (Blasenkupfer) und die andere Hälfte aus Schwefelkupfer (Purpurmetall). Die Schlacke kommt zum Erzschmelzen.

6. Das wie das Weissmetall behandelte Purpurmetall giebt Schwarzkupfer. Das Blasenkupfer wird unter Zusatz von etwas Purpurmetall umgeschmolzen und liefert ebenfalls Schwarzkupfer. Die Schlacken von beiden Operationen kommen zum Schmelzen des Weissmetalls No. 4.

7. Das Schwarzkupfer wird im Flammenofen hammergaar gemacht.

Analysen.

Das rohe Erz.

$\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{C}}$	23,10
$\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}}$	6,30
$\dot{\text{Fe}}\ddot{\text{C}}$	0,35
Malachit	1,08
S	16,69
Fe	15,58
Cu	7,58
Ni u. Co	0,40
Quarz	28,04
	99,12

Das geröstete Erz.

Quarz	15,50
$\dot{\text{Cu}}$	6,00
FeS	12,80
$\dddot{\text{S}}$	9,60
$\dddot{\text{Fe}}$	19,83
$\dot{\text{Ca}}$	18,88
$\dot{\text{Mg}}$	5,02
$\ddot{\text{C}}$	11,56
	100

Der Stein.

Cu	27,23
Fe	39,38
Ni u. Co	0,59
S	32,80
	100

Erzschlacke, gemischt mit Quarzkörnern.

			Sauerstoff.
$\dddot{Si}$	56,20		28,19
$\dot{\not{C}}u$	0,40	0,05	
$\dddot{\not{A}}l$	4,00	1,86	
$\dot{Ca}$	14,10	3,96	
$\dot{Mg}$	5,10	1,97	12,48
$\dot{Fe}$	20,00	4,55	
$\dot{Ni}$ u. $\dot{Co}$	0,20	0,04	
	100		

Krystallisirte Schlacke, ohne Quarzkörner.

			Sauerstoff.
$\dddot{Si}$	52,00		27
$\dot{\not{C}}u$	0,40	0,05	
$\dddot{\not{F}}e$	17,64	4,01	
$\dddot{\not{A}}l$	8,90	4,15	15,03
$\dot{Ca}$	16,22	4,55	
$\dot{Mg}$	5,45	2,28	
	100,61		

Gerösteter Stein.

$\dot{Cu}$	37,3
FeS	35,4
$\dddot{S}$	5,0
$\dot{Fe}$	21,6
$\dot{Ni}$ u. $\dot{Co}$	0.7
	100

Weissmetall.

Cu	72,75
Fe	6,76
Ni u. Co	0,63
Schlacke	0,9
S	18.96
	100

Schlacke vom Weissmetall.

			Sauerstoff.
$\dddot{Si}$	31,10		16,15
$\dddot{\not{A}}l$	6,90	3,22	
$\dot{Ca}$	3,50	0,98	
$\dot{Mg}$	0,60	0,23	
$\dot{\not{C}}u$	1,67	0,20	17,43
$\dot{Ni}$ u. $\dot{Co}$	0,30	0,06	
$\dot{Fe}$	56,00	12,74	
	100,07		

Purpurmetall.	
Cu	79,98
Fe	0,48
Ni u. Co	0,50
Schlacke	2,00
S	17,04
	100,0

Blasenkupfer.	
Schlacke	0,14
S	1,36
Ni (frei von Co)	1,61
Fe	0,09
Cu	96,80
	100,0

Schlacke vom Purpurmetall.

			Sauerstoff.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	24,90		12,93
$\dot{\mathrm{Fe}}$	57,00	12,97	
$\dot{\mathrm{Cu}}$	8,99	1,00	
$\dot{\mathrm{Ni}}$ u. $\dot{\mathrm{Co}}$	0,40	0,08	
$\dddot{\mathrm{Al}}$	3,80	1,77	16,72
$\dot{\mathrm{Ca}}$	2,80	0,78	
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,35	0,12	

Blasenkupfer-Schlacke.

			Sauerstoff.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	22,00		11,42
$\dot{\mathrm{Fe}}$	55,39	12,61	
$\dot{\mathrm{Cu}}$	12,80	1,43	
$\dot{\mathrm{Ni}}$ u. $\dot{\mathrm{Co}}$	1,60	0,33	
$\dot{\mathrm{Ca}}$	1,62	0,45	17,66
$\dot{\mathrm{Mg}}$	1,10	0,42	
$\dddot{\mathrm{Al}}$	5,20	2,42	
	99,70		

Schwarzkupfer.

	No. 1.	No. 2.
S	0,11	0,12
Schlacke	0,28	0,02
Fe	0,11	0,12
Ni	0,26	0,30
Cu	99,24	99,44
	100,00	100,00

Schwarzkupferschlacke.

			Sauerstoff.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	36,0		18,6
$\dot{\mathrm{Fe}}$	7,0	1,59	
$\dddot{\mathrm{Al}}$	6,0	2,80	
$\dot{\mathrm{Cu}}$	43,2	4,52	
$\dot{\mathrm{Ca}}$	2,7	1,12	11,25
$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,8	0,30	
$\dot{\mathrm{Ni}}$	4,0	0,85	
$\dot{\mathrm{Co}}$	0,9	0,07	
	100,6		

Schlacke von dem Process, wobei das Purpurmetall grösstentheils oxydirt wurde.

			Sauerstoff.
$\dddot{\text{Si}}$	29,65		15,4
$\dot{\text{Fe}}$	7,70	1,75	
$\dot{\text{Cu}}$	50,00	5,61	
$\dddot{\text{Al}}$	3,50	1,63	
$\dot{\text{Mg}}$	0,78	0.30	10,89
$\dot{\text{Ca}}$	2,10	0,58	
$\dot{\text{Ni}}$	4,50	0,95	
$\dot{\text{Co}}$	0,35	0,07	
	98,58		

Raffinirschlacke (vom Hammergaarmachen).

			Sauerstoff.
$\dddot{\text{Si}}$	40,5		21
$\dot{\text{Fe}}$	3,5	0,79	
$\dddot{\text{Al}}$	2,7	1,26	
$\dot{\text{Cu}}$	46,4	5,20	
$\dot{\text{Ca}}$	3,0	0,84	8,80
$\dot{\text{Mg}}$	0,7	0,27	
$\dot{\text{Ni}}$	1,8	0,38	
$\dot{\text{Co}}$	0,3	0.06	
	98,9		

Um zu versuchen, ob nicht das in der letzten Schlacke enthaltene Nickel sich gewinnen lasse, schmolz ich die Schwarzkupferfrischschlacke mit 10 p. C. Kalkstein in einem Kohlentiegel. Das erhaltene Metallkorn bestand aus:

Ni	5,5
Co	0,5
Fe	5
Cu	89,0
	100

Als diese Legirung mit etwas Salpeter und Borax umgeschmolzen wurde, gab sie ein anderes Metallkorn, worin

Ni	9,7
Fe	0,5
Co	0,4
Cu	89,4
	100

enthalten waren. Im Grossen mag vermuthlich die Oxydation durch Rösten und Schmelzen mit Quarz glücken,

wodurch man ein zur Neusilberfabrikation hinlänglich reines Nickelkupfer erhalten kann.

Bei den angeführten Analysen schlug ich die gewöhnlichen analytischen Wege ein, die Schlacken wurden alle mit Alkalien aufgeschlossen, obwohl die Erzschlacke allein von Salzsäure nicht angegriffen wird. Da die letzte Schlacke viel Kupferoxydul enthielt, wurde sie zuvörderst mit Salpetersäure eingetrocknet und geglüht, damit der Platintiegel nicht durch reducirtes Kupfer verdorben werde.

Zur Scheidung des Kobalts vom Nickel benutzte ich die von Prof. Fischer vorgeschlagene Methode mittelst salpetrigsaurem Kali. Ich empfehle sie den Analytikern, denn sie ist eben so genau und ungleich bequemer, als die andern bekannten Methoden. Kobalt und Nickel wurden in Salzsäure gelöst, zur Trockne verdampft, in wenig Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali und hierauf mit Essigsäure versetzt. Dabei scheidet sich ein gelbes Doppelsalz von salpetrigsaurem Kobaltoxydul und Kali aus, welches nur sehr wenig in Wasser löslich ist. Nickel fällt dabei nicht mit nieder. Man löst das Kobaltdoppelsalz in Salpetersäure und fällt durch Kali aus.

Vermittelst dieser Methode kann man auch Kobalt von Zink und Mangan scheiden.

Zur Vergleichung des Flammenofenkupferprocesses mit dem in Gebläseöfen theile ich die Analyse der Schmelzprodukte von Gilsaa Hütte (Merager) hier mit, die ich durch Herrn Obersteiger Meidell's Güte erhielt.

Geröstetes Erz.

Quarz und Glimmer	28,85
$\dot{Cu}$	3,80
$\dot{Zn}$	2,00
$\dot{Ca}$	2,00
$\dot{Mg}$	1,00
$\dddot{S}$	5,25
S	10,04
Fe	16,93
$\dddot{\overline{Fe}}$	30,84
	97,71

Steinschlacke (Erzschlacke).

$\dddot{\text{Si}}$	39,75
$\dddot{\text{Al}}$	6,65
$\dot{\text{Cu}}$	0,02
$\dot{\text{Zn}}$	3,65
$\dot{\text{Ca}}$	3,00
$\dot{\text{Mg}}$	2,00
$\dot{\text{Fe}}$	40,98
	96,2

Stein.

S	29,75
Fe	54,78
Cu	13,53
Zn	1,91
	99,97

Der Verlust kommt auf nicht bestimmtes Kali.

Gerösteter Stein.

$\dot{\text{Cu}}$	15,97
$\dot{\text{Zn}}$	2,22
$\dddot{\text{Fe}}$	80,60
S	0,63
Fe	1,07
$\dddot{\text{S}}$	0,58
	100,9

Schwarzkupferschlacke.

		Sauerstoff.	
$\dddot{\text{Si}}$	18,93		9,83
$\dddot{\text{Al}}$	4,06	1,89	
$\dot{\text{Zn}}$	0,66	0,12	
$\dot{\text{Cu}}$	1,32	0,15	
$\dot{\text{Fe}}$	70,68	16,08	18,72
$\dot{\text{Ca}}$	0,96	0,26	
$\dot{\text{Mg}}$	0,58	0,22	
	97,19		

Schwarzkupfer:

S	0,87
Fe	3,97
Zn	2,00
Co	0,06
Cu	93,10
	100

VIII.

Chemische Untersuchung des Buntkupfererzes und Kupferkieses.

Von

Dav. Forbes.

(*Nyt Magaz. for Naturvidensk. VII.* 81.)

Die untersuchten Erze stammten von Gustav's und Carlstadt's Kupfergruben in Jemteland.

Das *Buntkupfererz* war anscheinend aus quarzigem Muttergestein. Es hatte Metallglanz, auf frischem Bruch Bronzefarbe, die aber bald in schönes Purpur überging. Strich graulich-schwarz, Bruch muschlig, Blätterdurchgang unvollkommen, spröde, Pulver bronzebraun. Unmagnetisch. Härte = 4, ungefähr wie Flussspath. Spec. Gew. bei 12,4° R. = 4,432.

Die Analyse wurde auf die gewöhnliche Art mit rauchender Salpetersäure angestellt und lieferte folgende procentige Zusammensetzung:

		Nach Abzug der $\dddot{Si}$ und des Verlustes:
Schwefel	24,49	25,69
Kupfer	59,71	62,64
Eisen	11,12	11,67
Mangan	Spur	
Kieselerde	3,83	
Verlust	0,85	

Diese Zusammensetzung stimmt ziemlich genau mit den Analysen jenes Erzes von Hisinger, Plattner und Bodemann, obwohl diese Erz von andern Fundstätten untersuchten. Am wahrscheinlichsten erscheint die Formel Bodemann's $5\text{€uS} + FeS_3$, welche in 100 Th. 25,77 S, 63,37 Cu und 10,86 Fe verlangt. Ganz abweichend dagegen ist die Zusammensetzung eines krystallisirten Buntkupfererzes aus Cornwall, welches Plattner und eines

solchen aus Killarney, welches Phillips untersuchte. Nicht minder übereinstimmend sind die Analysen Klaproth's und vieler andern Chemiker. Daher hat Plattner drei oder mehre verschiedene Species jenes Erzes angenommen, aber selbst diese reichen für die so wesentlichen Abweichungen nicht aus. Der Verf. ist daher zu der Ansicht gekommen, dass das fragliche Mineral in der Wirklichkeit eine einfachere Zusammensetzung habe und anzusehen sei als eine Verbindung von €uS mit CuS, in welcher das Eisen, als isomorph mit dem Kupfer, äquivalente Mengen des letztern ersetzt. So kann dann dasselbe auch für den Kupferglanz und den Digenit angenommen werden, dass das Eisen einen Theil des Kupfers darin ersetze. Gesteht man dieses zu, so giebt es nach dem Verf. nur zwei bestimmt verschiedene Species, nämlich Kupferglanz und Buntkupfererz. Zu ersterem gehören die von Klaproth analysirten Mineralien, die er augenscheinlich irrig für Buntkupfererz ansah, zu letztern gehören die Erze von Killarney = 2€uS + CuS, die von Hisinger, Plattner und Bodemann untersuchten = €uS + CuS, die krystallisirte Varietät Plattner's = €uS + 2CuS und der Digenit = €uS + 2CuS.

Kupferkies. Das analysirte Mineral war augenscheinlich frei von fremden Beimengungen, hatte Metallglanz, schöne gelbe Farbe, grünlich-grauen Strich, 3,5 Härte und 4,185 spec. Gewicht bei 12,4° R. Die Zusammensetzung war in 100 Theilen:

S	33,88
Cu	32,65
Fe	32,77
Mn	Spur
$\dddot{Si}$	0,32

Diese Analyse stimmt so gut wie die vieler andern Chemiker mit der allgemein angenommenen Formel CuS + FeS (oder nach Rose €uS + FeS_3). Inzwischen glaubt der Verf. auch für dieses Mineral die oben angeführte Hypothese anwendbar, dass das Eisen einen Theil des Kupfers ersetze, wodurch die sehr veränderliche Zusammen-

setzung der Kupferkiese, namentlich der kupferarmen erklärlich werde. Dieses müsste aber freilich erst durch eine Reihe Analysen der letztern entschieden werden, in denen, wie man angiebt, die Schwefelmenge nahezu constant sein soll. Man sucht gewöhnlich die veränderliche Zusammensetzung des Kupferkieses durch die Beimengung von Schwefelkies zu erklären. Indessen berechtigt eine genaue mikroskopische Untersuchung sehr oft nicht zu diesem Schluss und man findet etwa nur eine genügende Erklärung in der Annahme von der Ersetzung des Kupfers durch Eisen.

IX.

Untersuchungen über den Erstarrungspunkt und Siedepunkt der Hydrate der Schwefelsäure.

Von

C. Marignac.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* Oct. 1853. p. 184.)

Die käufliche rauchende Schwefelsäure enthält oft nur sehr wenig wasserfreie Säure. Ich glaubte, man müsse aus einer solchen dadurch, dass man sie niederer Temperatur aussetze, eine viel reichere erhalten können, da in der That alle Lehrbücher der Chemie über die Existenz eines Hydrats mit $\frac{1}{2}$ Aequivalent Wasser berichten, welches über 0° krystallisirt, während man das Monhydrat als viel schwerer gefrierbar bezeichnet. Als ich jedoch den Versuch mit einer an der Luft nur sehr wenig rauchenden Schwefelsäure anstellte, erstarrte dieselbe ungefähr bei 0° fast vollständig, und die Krystalle erhielten sich auch noch bei einigen Graden über 0°. Diese, den gewöhnlichen Angaben widersprechende Erscheinung veranlasste mich zu einer genaueren Untersuchung, und ich bin jetzt in de

Stand gesetzt, mehrere in allen Lehrbüchern sich wieder findende Irrthümer zu berichtigen.

Da ich bei dieser Untersuchung eine grosse Zahl von Analysen verschiedener Schwefelsäuren auszuführen hatte um den Hydratationsgrad zu bestimmen, musste ich mich einer Methode bedienen, die bei möglichster Genauigkeit schnell zum Ziele führte. Ich wählte die auf Neutralisation der Säure durch kohlensaures Natron beruhende Methode. Das kohlensaure Natron wurde durch Schmelzen des entsprechenden Bicarbonats bereitet, von demselben eine der zu untersuchenden Säure ungefähr äquivalente Menge abgewogen und in Wasser gelöst. Darauf wurde die zuvor mit Wasser verdünnte Säure hinzugefügt, und das Gemisch mit Lakmus gefärbt. Endlich wurde die Menge des kohlensauren Natrons bestimmt, die entweder noch hinzuzufügen war, oder (wenn bereits ein Ueberschuss angewendet war) gesättigt werden musste, um die Flüssigkeit vollkommen neutral zu machen; dies geschah mittelst zweier titrirter Flüssigkeiten, deren eine in 50 C. C. 1 Grm. kohlensaures Natron enthielt, während die andere aus einer genau so stark verdünnten Schwefelsäure bestand, dass dasselbe Volum 1 Grm. kohlensaures Natron vollständig neutralisirte. Ich bestimmte also das Aequivalent der zu prüfenden Säure. Das Aequivalent des Natrons wurde = 389, folglich das des kohlensauren Natrons = 664 angenommen. Hat man das Aeq. der Säure, so braucht man nur 500, das Gewicht eines Aequivalents wasserfreier Säure, davon abzuziehen, um in der Differenz die Menge des mit 1 Aeq. Säure verbundenen Wassers zu erhalten. Es würde nutzlos sein, die Details der so einfachen Analysen anzuführen, es soll daher immer nur das gefundene Aequivalent einer jeden Säure angegeben werden. Zur Controle habe ich die Schwefelsäure zwei Mal durch Fällung mittelst Chlorbaryum bestimmt, und vollkommen übereinstimmende Resultate erhalten. Die Versuche wurden während einer Reihe kalter Tage vorgenommen, an welchen die Temperatur nicht über 0° stieg; in der Nacht sank sie bis zu —4 bis —6°. Kältemischungen wurden nicht angewendet,

ausser ein oder zwei Mal, wo es besonders angegeben werden soll.

Zuerst wurden Versuche mit rauchender Schwefelsäure vorgenommen. Ihr Aequivalent wurde = 610,5 gefunden, sie enthielt also fast 1 Aeq. Wasser (112,5) auf 1 Aeq. Säure (500). Eine Nacht der Kälte ausgesetzt erstarrte sie zu einer krystallinischen Masse, die mit einer geringen Menge flüssig gebliebener Säure imprägnirt war. Sie wurde auf einen Trichter gebracht, damit die Mutterlauge abtropfte; die Krystalle wurden, um sie mehr und mehr zu reinigen, zu wiederholten Malen geschmolzen, erstarren und abtropfen gelassen bei mehr und mehr erhöhter Temperatur. Andrerseits wurde auch der flüssige Theil der Kälte von Neuem ausgesetzt, wobei sich noch einige Krystalle ausschieden.

Die ursprüngliche Säure war also getrennt in einen nicht krystallisirbaren Theil, dessen Aequivalent in zwei Versuchen = 602 und 599,7 gefunden wurde, und in einen krystallisirbaren, der erst bei 10,4° schmolz, und dessen Aequivalent im Mittel aus 4 Versuchen = 612,8 gefunden wurde.

Hieraus geht hervor, dass, wenn man eine wenig rauchende Schwefelsäure der Kälte aussetzt, die wasserfreie Säure in dem flüssigen Theile zurückbleibt, während die Krystalle genau die Zusammensetzung des Monhydrats besitzen. Der Gefrierpunkt des Monhydrats ist sehr verschieden bestimmt worden. Den gewöhnlichen Angaben nach liegt er bei —34°, nach Jacquelain's Versuchen bei 0°, nach den meinigen bei + 10,4°. Ursprünglich glaubte ich, die Differenz rühre von verschiedenen isomeren Zuständen her, in welchen sich die auf verschiedene Weise bereiteten Säuren befänden, allein ich habe gefunden, dass dieselbe anderswo ihren Grund hat.

Ich wendete zuerst käufliche Schwefelsäure an, welche bekanntlich nie vollständig concentrirt ist; sie wurde während einer Nacht der Kälte ausgesetzt, ohne dass sie Krystalle lieferte; darauf durch anhaltendes Kochen concentrirt und in eine Kältemischung gebracht erstarrte sie

bald fast vollständig, wobei ein in die Flasche gebrachtes Thermometer — $^1/_2{}^0$ angab, was also mit Jacquelain's Beobachtung übereinstimmt. Allein die Krystallisation ging zu schnell vor sich, um die Krystalle von der flüssig gebliebenen Säure trennen zu können. In der folgenden Nacht krystallisirte jedoch die wieder flüssig gewordene Säure in grossen, sich kreuzenden, prismatischen Krystallen, die die ganze Flasche anfüllten; aber auf einen Trichter gebracht liessen sie eine grosse Menge flüssiger Säure ablaufen, welche bei derselben Temperatur keine Krystalle mehr lieferte. Die abgeschiedenen Krystalle schmolzen erst bei + 5 bis + 6°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und Abtropfenlassen bei immer höheren Temperaturen wurde ihr Schmelzpunkt bis auf 10,3° erhöht; genau bei derselben Temperatur schmolzen auch die aus der rauchenden Säure erhaltenen Krystalle. Das Aequivalent der krystallisirten Säure war = 614, das der flüssig gebliebenen = 630,8.

Hieraus ergiebt sich, dass die durch anhaltendes Kochen concentrirte Säure nicht, wie man gewöhnlich annimmt, das Monhydrat ist; sie enthält ein wenig Wasser in Ueberschuss und bildet, da sie sich bei der Krystallisation in zwei Theile zerlegt, kein bestimmtes Hydrat. Die Anwesenheit einer verdünnteren, nicht gefrierbaren Säure ist die Ursache, dass bei Jacquelain's Versuchen die Säure erst bei 0° erstarrt.

Ich habe den Versuch oft wiederholt und immer dasselbe Resultat erhalten. Für die verschiedenen angewendeten Säuren wurden folgende Aequivalentzahlen gefunden:

Für gewöhnliche, durch Kochen bis auf das halbe Volumen gebrachte Säure 623,2.

Für rauchende Säure, die durch anhaltendes Kochen alles Ueberschusses an wasserfreier Säure beraubt und wenigstens auf $^1/_4$ des Volums reducirt war, 625,9.

Für reine (destillirte) Schwefelsäure, die durch sechs stündiges Kochen concentrirt war, 621,6.

Für reine Schwefelsäure, die 8 Stunden stark genug erhitzt war, um $^1/_3$ des Volums abdestilliren zu lassen,

ohne jedoch ein einziges Mal ins Kochen zu kommen, 622,6.*)

Die fremdartigen Substanzen, die sich in der käuflichen Säure finden, lassen den Wassergehalt zu hoch erscheinen, weshalb die beiden letzten mit reiner Säure angestellten Versuche grösseres Vertrauen verdienen. Man kann daher annehmen, dass eine durch langsames Kochen concentrirte Säure auf 1 Aeq. wasserfreier Säure 122,1 Th. d. i. ungefähr $1^1/_{12}$ Aeq. Wasser enthält. Dieselbe Säure erhält man auch bei der Destillation der rauchenden. In Uebereinstimmung hiermit giebt schon Gay-Lussac in seiner Abhandlung über Alkalimetrie an,**) dass die concentrirteste destillirte Schwefelsäure, die er habe erhalten können, immer noch einen, wenn auch nur sehr geringen, Ueberschuss an Wasser enthalten habe; und ebenso bemerkt Bineau,***) dass seine concentrirtesten Säuren immer wenigstens 1 p. C. mehr Wasser enthalten haben, als sie der Theorie nach enthalten sollten. Das Monhydrat aber soll, der Berechnung nach, 18,36 p. C. Wasser haben, und eine Säure, deren Aeq. = 622,1, enthält 19,62 p. C. Also stimmt die Beobachtung Bineau's sehr gut mit den meinigen, allein derselbe schreibt den Ueberschuss an Wasser einer Absorption aus der Luft während des Erkaltens der Säure zu. Das kann auf den ersten Anblick ganz richtig erscheinen, allein die Bereitung der wasserfreien Schwefelsäure aus der gewöhnlichen beweist die Unhaltbarkeit dieser Ansicht. Nachdem ich nämlich gewöhnliche Schwefelsäure durch Kochen concentrirt und der Kälte ausgesetzt hatte, unterwarf ich das auskrystallisirte Monhydrat der Destillation. Der zuerst übergehende Theil war

*) Dieser Versuch wurde durch eine Angabe in Gmelin's Chemie veranlasst, wo es heisst, dass das Monhydrat eine wasserhaltigere Säure verdampfen lasse und sich in rauchende Säure verwandle, wenn man es einer höheren, den Siedepunkt jedoch nicht erreichenden, Temperatur aussetze. Ich habe diese Beobachtung nicht machen können. Anm. d. Verf.

**) *Ann. de Chim. et de Phys. tom. XXXIX*, p. 339.

***) Ebendas. *tom. XXIV*, p. 342.

in der That wasserfreie Säure, die sich in der Vorlage ohne dass diese abgekühlt wurde, verdichtete, aber bal wurde dieselbe durch den später übergehenden Theil ge löst, und es bildete sich eine stark rauchende Säure. Ic glaube nicht, dass man sich dieser Methode bei der Be reitung der wasserfreien oder rauchenden Schwefelsäur mit Vortheil bedienen kann, obgleich die durch die Con centration und Destillation verursachten Kosten die einzige sind, mit denen sie verbunden ist; allein sie ist nur be starker Kälte anwendbar, und giebt wenig Ausbeute. Ma kann nämlich leicht die Menge der wasserfreien Säure be rechnen, welche eine durch Kochen concentrirte Säur liefern kann.

Ist 622,1 das Aequivalent der durch Kochen concen trirten Säure und 630,8 das Aequiv. der flüssigen Säur welche durch das Gefrieren des Monhydrats abgesonder wird, so kann man leicht berechnen, dass 18,3 Aeq. de durch Kochen concentrirten Säure 8,7 Aeq. des Monhydrat (dessen Aeq. = 612,5) und 9,6 Aeq. der schwächeren flüssi bleibenden Säure (deren Aeq. = 630,8) liefern.

In der That ist:

8,7 Aeq. des Monhydrats	= 5328,75	= 4350 SO_3 +	978,75 HO
9,6 „ d. schwachen S.	= 6055,68	= 4800 SO_3 +	1255,68 HO
18,3 Aeq. d. concentr. Säure	= 11384,43	= 9150 SO_3 +	2234,43 HO

Also 11384,43 Gewichtstheile der concentrirten Säur gaben 5328,75 Theile des Monhydrats, d. i. 46,81 p. C.

Destillirt man dann das Monhydrat, so verliert es was serfreie Säure, um wieder die Säure, deren Aeq. = 622,1 ist, zu bilden. Das Monhydrat enthält 500 wasserfrei Säure auf 112,5 Wasser oder 542,6 wasserfreie Säure au 122,1 Wasser. Demnach werden 664,7 des Monhydrats 42,6 wasserfreie Säure abgeben, d. i. 6,41 p. C.

Vergleicht man diese beiden Resultate, so sieht man, dass 100 Theile der durch Kochen concentrirten Säure

$$\frac{46,81 \cdot 6,41}{100}$$

Theile, d. i. 3 p. C. wasserfreie Säure der Theorie nach liefern müssen; in praxi erhält man natürlich weniger.

Um die Eigenschaften des Monhydrats der Säure zu untersuchen, musste ich mir dasselbe in reinem Zustande verschaffen. Ich wiederholte die Darstellung aus durch Destillation gereinigter Schwefelsäure und wendete hinreichende Mengen an, um zu wiederholten Malen umkrystallisiren zu können, was successiv bei immer höheren Temperaturen geschah. Die Krystalle wurden von dem flüssig gebliebenen Theil der Säure getrennt, bevor dieselbe aufhörte, Krystalle zu liefern. Die so gereinigte Säure gab bei zwei Versuchen das Aequivalent 613,2 und 613,5. Sie ist charakterisirt durch folgende Eigenschaften:

Ihr Schmelzpunkt liegt bei + 10,5° C., allein sie besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, unter dieser Temperatur flüssig zu bleiben. Oft blieb sie flüssig, wenn sie während einer Nacht einer Temperatur unter 0° ausgesetzt wurde. In diesem Falle genügt auch blosses Erschüttern nicht, um sie zum Krystallisiren zu bringen; bringt man jedoch einige Parzellen von Krystallen derselben Säure hinein, so erstarrt die ganze Masse schnell, dabei steigt das Thermometer sogleich auf 10,5° C. Auch muss man bei den successiven, zur Reinigung der Säure erforderlichen Krystallisationen die Schmelzung nothwendig so lange fortsetzen, als noch Krystalle vorhanden sind, denn die Gegenwart derselben verhindert, dass die Flüssigkeit eine unter ihrem Gefrierpunkt liegende Temperatur annehmen kann, ohne zu krystallisiren. Die Anwesenheit eines kleinen Ueberschusses an wasserfreier Säure scheint sich dem Eintreten dieser Erscheinung zu widersetzen, die Flüssigkeit erstarrt dann viel leichter, obgleich ihr Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt wird. Ein starker Ueberschuss an wasserfreier Säure verhindert jedoch die Erstarrung vollständig, so dass eine Säure, deren Aeq. = 600, während einer kalten Nacht nicht mehr erstarrt; und eine Säure, deren Aeq. = 580, krystallisirte selbst bei — 20° C. nicht; auch nicht auf Zusatz einiger Krystalle des Monhydrats; dieselben lösten sich im Gegentheil auf.

Das Monhydrat raucht bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber bei 30 bis 40° C. Erhitzt man es in einer Retorte, so sieht man, dass sich die Entwicklung der

Dämpfe graduell vermehrt; bei 290° C. scheint es anzu fangen zu sieden, das Thermometer steigt jedoch schnel und wird erst bei 338° C. stationär, wo die Entwicklun der Dämpfe aufhört.

Die Dichtigkeit dieser Säure, die Dichtigkeit des Was sers von gleicher Temperatur = 1 gesetzt, wurde ge funden:

bei 0°	1,854
„ 12°	1,842
„ 24°	1,834

d. i., wenn man die Dichtigkeit des Wassers von 0° = setzt:

bei 0°	1,854
„ 12°	1,842
„ 24°	1,830

Man sieht, dass die Dichtigkeit ziemlich schnell ab nimmt, wenn die Temperatur steigt und dass das Geset auch keine Veränderung erleidet, wenn die Säure ohne z erstarren unter ihren Gefrierpunkt erkaltet wird. Im Au genblick des Festwerdens findet eine bedeutende Vermin derung des Volumens statt.

Auch für andere Hydrate der Schwefelsäure habe icl den Gefrierpunkt bestimmt.

Reine, mit etwas Wasser verdünnte Säure gab bein Erkalten grosse Krystalle, die ich von der Mutterlaug trennte und durch Umkrystallisiren reinigte. Ihr Aeq. wa 726,2; sie waren also das schon bekannte Hydrat mit Aeq. Wasser. Ich fand den Schmelzpunkt bei +8,5° C. Jacquelain fand ihn bei +8° C.

Eine an wasserfreier sehr reiche rauchende Säure, di ich erhielt, indem ich die bei der Destillation der käuf lichen rauchenden Schwefelsäure zuerst übergehenden Pro dukte sammelte, erstarrte zum grossen Theil bei gewöhn licher Temperatur zu einer krystallinischen Masse. Icl liess den flüssig gebliebenen Theil ablaufen und bestimmt das Aequivalent desselben, das ich = 537,4 fand. Di Krystalle schmolzen bei +33°. Ich liess sie sehr langsan

an einem etwas warmen Orte krystallisiren und den bei +30° C. flüssig gebliebenen Theil ablaufen. Die so gereinigten Krystalle schmolzen erst bei +35° C. und hatten das Aeq. 553,8. Bedenkt man nun, dass ihnen noch ein wenig der flüssigen, an wasserfreier reicheren Säure anhaften musste, so erkennt man, dass ihre Zusammensetzung genau die eines Hydrats ist, welches 2 Aeq. wasserfreier Säure auf ein Aeq. Wasser enthält. Dass dies eine bestimmte Verbindung, nicht blos ein Gemenge ist, geht deutlich daraus hervor, dass sowohl eine Vermehrung als eine Verminderung des Wassergehalts eine beträchtliche Erniedrigung des Schmelzpunktes herbeiführt.

Die Angaben über den Schmelzpunkt der wasserfreien Säure weichen sehr von einander ab. Nach Bussy schmilzt dieselbe ungefähr bei 25°, und diese Zahl ist allgemein angenommen worden. Gmelin giebt an, dass nach Wach diese Säure erst ungefähr bei 100° schmelze. Durch eine so grosse Differenz überrascht, stellte ich selbst einige Versuche an, musste aber bei denselben gleiche Schwankungen beobachten, die, wie ich glaube, nicht einer verschiedenen chemischen Natur oder einem verschiedenen Grade der Reinheit der Säure zuzuschreiben sind, sondern einem Dimorphismus.

Bringt man wasserfreie Schwefelsäure in eine Glasröhre, schmilzt dieselbe zu und erwärmt im Wasserbade, so fängt die Säure bei einer nicht sehr hohen Temperatur an zu schmelzen, doch schmilzt sie nur theilweise, selbst wenn man die Temperatur bedeutend erhöht; nur selten erhielt ich sie unter 80 bis 90° C. vollständig flüssig. War die Schmelzung vollkommen, so bleibt die Säure, wenn man sie bis zur gewöhnlichen Temperatur erkalten lässt, oft ziemlich lange flüssig; taucht man sie in Wasser von 0°, so wird sie augenblicklich fest; wird sie unmittelbar darauf wieder erwärmt, so schmilzt sie leichter und lässt nur einen geringen Rückstand, der eine höhere Temperatur erfordert, um sich in dem flüssigen Theile zu lösen; lässt man jedoch erst einige Tage vergehen, so ist die Menge des schwer schmelzbaren Rückstandes grösser.

Die nach dem Schmelzen der Säure in einer Röhı an den Wänden derselben anhaftende dünne Schicht d‹ Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten augenblicklich i sehr feinen strahligen Nadeln; dieselben schmelzen wiede wenn man die Röhre sogleich in laues Wasser von 1! taucht. Nach 24 Stunden bleiben jedoch dieselben Nadel in kochendem Wasser einige Minuten unverändert un verflüchtigen sich dann.

Eine gewisse Menge der Säure wurde in eine Uförmi gebogene Röhre gebracht und dieselbe zugeschmolze Die Säure befand sich nur in einem der beiden Schenke derselbe wurde in kochendes Wasser gebracht, der ander dagegen bei 15° erhalten. Die Säure schmolz theilweis der geschmolzene Theil destillirte in den andern Schenke während ein feuchter Baumwolle ähnlicher Rückstand bliel der sich nur langsam verflüchtigte. Das Ganze wurde bi zu 0° erkaltet, darauf die Röhre an der Biegung durch schnitten und jeder Theil für sich analysirt; beide hatte genau das Aequivalent der wasserfreien Schwefelsäure.

Eine andere Menge Säure wurde in gleicher Weise i eine Uförmig gebogene Röhre gebracht und ganz wie vorhi behandelt. Als der geschmolzene Theil überdestillirt wa wurde die Röhre erkaltet und in der Mitte ausgezoger um die beiden Theile der Säure zu trennen, ohne sie mi der Luft in Berührung zu bringen. Dann wurden sie in Wasserbade erhitzt. Der destillirte Theil schmolz zuers liess jedoch einen Rückstand, welcher erst bei 85° verschwand Der andere Theil begann erst zu schmelzen, als das Wasse zu kochen anfing, und erst nach einigen Minuten ward di Schmelzung vollständig. Aber von diesem Augenblick a verhielten sich die beiden Säuren vollkommen gleich.

Auch mit einer vor 3 Jahren bereiteten wasserfreie Säure wurden einige Versuche angestellt. Einige fein Nadeln waren in den Hals des kleinen zugeschmolzener Ballons, der sie enthielt, sublimirt. Dieselben schmolzen als der Hals des Ballons in kochendes Wasser gehalten wurde, nicht, verflüchtigten sich aber nach einigen Minuten Die in dem Ballon selbst enthaltene Masse fing bei 55° C.

an theilweise zu schmelzen; ein Theil blieb jedoch fest, selbst als das Wasser im Wasserbade einige Zeit zum Kochen erhitzt worden war.

Hieraus scheint hervorzugehen, dass die wasserfreie Schwefelsäure zweier isomerer Modificationen fähig ist. Die eine schmilzt sehr leicht bei 18° C. und bildet sich durch Destillation oder durch Schmelzen bei hoher Temperatur; ist sie aber einmal fest, so geht sie bald in die andere Modification über; diese schmilzt erst ungefähr bei 100°, und wahrscheinlich nur, weil sie sich verflüchtigt, und dabei in die erste Modification übergeht.

X.

Notizen.

1) *Krystallisirter Kohlenstoff*

wurde in einem von Despretz (*Compt. rend.* Sept. 1853, p. 369) beschriebenen Versuche erhalten. Da es bisher nie gelungen ist, den Kohlenstoff durch Schmelzen oder rasche Verflüchtigung krystallisirt zu bekommen, so hat Despretz versucht, durch eine mittelst des Inductionsstroms hervorgebrachte langsame Verflüchtigung zum Ziele zu gelangen. Er nahm einen doppelt tubulirten Ballon, der wie das elektrische Ei eingerichtet war; an dem untern eingelassenen Drahte befestigte er einen Cylinder von reiner Kohle; derselbe war einige Centimeter lang und hatte 1 Centimeter im Durchmesser; an dem oberen Drahte befestigte er ein Dutzend feiner Platindrähte. Die Entfernung der Kohle von den Platindrähten betrug 5 bis 6 Centimeter. Der Ballon wurde luftleer gemacht, und mittelst des von Ruhmkorff construirten Apparats der Inductionsstrom hindurchgeleitet. Der Lichtbogen war von der Kohle bis nahe zum Platin röthlich; der Theil, welcher die Enden der Platindrähte umgab, blau-violett. Der Strom wurde durch vier Daniell'sche Elemente, von denen je

zwei und zwei combinirt waren, hervorgebracht. Der Versuch dauerte über einen Monat ununterbrochen fort, abgesehen von der zur Wiederfüllung des Apparats erforderlichen Zeit. Die Platindrähte waren oben angebracht, um nicht kleine Kohlenstäubchen mit den vielleicht sich bildenden Krystallen zu verwechseln. Es bildete sich auf den Platindrähten eine dünne schwarze Schicht. Dieselbe liess unter der Lupe nichts Besonderes erkennen; unter dem zusammengesetzten Mikroskope wurden jedoch bei einer etwa dreissigfachen Vergrösserung besonders an den Enden der Drähte einige kleine Octaëder wahrgenommen. Ein geübter Krystallograph, Herr Delafosse, erkannte ebenfalls schwarze, an den Ecken abgestumpfte Octaëder und kleine weisse Octaëder.

Wurde statt der Platindrähte ein Platinblech angewendet, so setzten sich keine Krystalle ab.

Bei einem andern Versuche wurde ein Cylinder von reiner Kohle an dem positiven Pole einer schwachen Daniell'schen Batterie befestigt, und ein Platindraht an dem negativen; beide Pole wurden in schwach angesäuertes Wasser getaucht. Der Versuch wurde über zwei Monate fortgesetzt. Der negative Pol bedeckte sich mit einer schwarzen Schicht, in der jedoch unter dem Mikroskope keine Krystalle erkannt werden konnten.

Die kleine Menge jenes Staubes, welcher sich auf dem Bündel von Platindrähten abgelagert hatte, wurde mit ein wenig Oel gemengt, und es gelang damit in kurzer Zeit mehrere Rubine zu poliren. Bekanntlich ist der Diamant der einzige Körper, welcher Rubin polirt.

Der auf nassem Wege erhaltene Staub erforderte, obgleich er in grösserer Menge angewendet werden konnte, längere Zeit, um dieselbe Politur hervorzubringen.

---

2) *Neue Methode, den Werth der thierischen Kohle zu bestimmen.*

Von Corenwinder.

(*Compt. rend.* Oct. 1853, p. 610.)

Um den Werth einer thierischen Kohle zu bestimmen, kannte man bisher kein anderes Mittel, als dieselbe hinsichtlich ihres Entfärbungsvermögens mit einer andern zu vergleichen, die ungefähr in demselben Zustande derVertheilung etc. war und deren Werth man kannte. Allerdings bestimmt das Entfärbungsvermögen zum Theil den Werth der Kohle, allein namentlich in den Zuckerraffinerien, in welchen man die Zuckerkrystalle vollständig von dem gefärbten Syrup mittelst der Rotationsmaschinen trennen kann, kommt vielmehr das Absorptionsvermögen in Betracht, von welchem übrigens das Entfärbungvermögen abhängig ist, denn letzteres besteht in der Fähigkeit, gefärbte Materien zu absorbiren. Der Werth einer thierischen Kohle lässt sich demnach nach der Menge des Kalks beurtheilen welchen eine bestimmte Gewichtsmenge der ersteren zu absorbiren im Stande ist. Hierauf ein Verfahren zu begründen, mittelst dessen man für jede Kohle eine den Grad ihrer Güte bezeichnende Zahl bestimmen kann, scheint um so geeigneter, da auf dem Absorptionsvermögen der Kohle die Eigenschaft beruht, die Körper, welche die Krystallisation hindern, zu entfernen.

Folgende einfache Methode führt selbst den nicht besonders Geübten leicht zum Ziel.

Man bereitet sich eine Lösung eines Kalksacharats, und bestimmt, wieviel Grade einer verdünnten Schwefelsäure (so wie man sich derselben bei den Alkalimeterproben bedient) erforderlich sind, um ein bekanntes Volumen des Sacharats, z. B. 50 C. C., zu sättigen.

Hat man nun mehrere Proben von Kohle zu untersuchen, so siebt man sie zunächst durch dasselbe Sieb, um sie in möglichst gleicher Zertheilung zu erhalten, bringt von jeder eine bestimmte Menge, z. B. 50 Grm., in

ein besonderes Glas, und fügt zu jeder ein gewisses Volumen (1 Decilitre) des Sacharats und lässt die Gemische eine Stunde stehen. Man filtrirt und prüft, wieviel Grade der normalen Schwefelsäure noch erforderlich sind, um 50 C. C. des Filtrats zu sättigen. Man hat uun in der Differenz die verhältnissmässigen Kalkmengen, welche von der Kohle absorbirt worden sind. Die Kohle, welche am meisten absorbirt hat, ist die beste.

Man bereitet sich am besten ein für alle Mal eine verdünnte Schwefelsäure, welche im Liter genau 20 Grm. des reinen Monhydrats der Schwefelsäure enthält, und andrerseits eine Kalksacharatlösung von der Beschaffenheit, dass ein Liter derselben durch ein Liter der oben bezeichneten Schwefelsäure genau gesättigt wird.

Man verfährt dann bei der Prüfung der Kohle auf die angegebene Weise, und untersucht, wie viel Grade der Bürette erforderlich sind, um die 100 C. C. der nach dem Digeriren mit der Kohle filtrirten Flüssigkeit zu sättigen. Braucht man also z. B. 35 Grade Schwefelsäure, so war die Kohle 100—35, d. i. 65grädig. Bedient man sich einer Bürette, bei deren Graduirung sich die Null am untern Ende befindet, so liest man den gesuchten Grad der Kohle direct ab.

Ein absolutes Absorptionsvermögen der Kohle für Kalk lässt sich aus den Zahlen, die sich bei in obiger Weise angestellten Versuchen ergeben, nicht berechnen; die Kohle absorbirt um so mehr Kalk, je mehr in Lösung ist, und es findet zwischen der Wirkung der Kohle, der lösenden Kraft des Wassers und der Sättigungscapacität des Zuckers ein Verhältniss statt, welches mit der Menge der vorhandenen Agentien variirt.

---

3) *Entdeckung einer Substanz im menschlichen Körper, welche dieselben Reactionen giebt, wie die vegetabilische Cellulose.*

Von Virchow.

(*Compt. rend.* Sept. 1853, p. 492.)

Purkinje hat eigenthümliche, im menschlichen Gehirn sich findende Körperchen beschrieben, welche aus concentrischen Schichten bestehen und eine den Stärkekörnern analoge Structur besitzen. Man hat seitdem diese amylonartigen Körperchen an mehreren Orten beobachtet, besonders in den die Wände der Gehirnventrikeln bedeckenden Schichten und im Rückenmark; und Manche glaubten, dass sie aus derselben Substanz wie der Hirnsand (*acervulus cerebri*) bestünden. Bei einer genaueren Untersuchung dieser Körperchen, deren Entstehung völlig unbekannt ist, ergab sich, dass wässrige Jodlösung sie bläute, und auf Zusatz von Schwefelsäure trat die die vegetabilische Cellulose charakterisirende Färbung sogleich deutlich ein. Wiederholte Versuche hoben jeden Zweifel. Die Reaction tritt um so vollkommener ein, je langsamer die Schwefelsäure einwirkt. Diese Körperchen von Cellulose (wirkliche Stärkekörnchen) finden sich jedoch nur in der Umgebung der Gehirnventrikeln, besonders in den tiefern Schichten der Ependyma (*epithelium ventriculorum cerebri*), in den Gefühlsnerven und in dem Rückenmark. Alle die übrigen concentrischen Körperchen haben eine verschiedene Zusammensetzung, und weder die Concretionen der Zirbeldrüse und der *plexus choroidei*, noch die *granula* der Pacchioni'schen Drüsen etc. geben die Reaction der vegetabilischen Cellulose. Bei den Kaninchen konnte man Cellulose nicht nachweisen.

---

4) *Ueber die Darstellung von Cyanäthyl zur Bereitung der Metaceton- und Capronsäure.*

Von Williamson.

(Phil. Magaz. Sept. 1853, p. 204.)

Die Darstellung der *Metaceton-* und *Capronsäure* beruht bekanntlich auf dem von Kolbe und Frankland beobachteten Verhalten des *Aethyl-* und *Amylcyanürs* gegen Kali. Um das zu *diesem* Zwecke erforderliche Aethyl- und Amylcyanür zu gewinnen, empfiehlt der Verf. eine von der gewöhnlichen etwas abweichende Methode.

Bei der Destillation des äther-schwefelsauren Kalis mit Cyankalium bemerkt man, dass nicht alles Aethyl in dem Salze als Cyanür erhalten wird, und ausserdem ist die Operation wegen des unerträglichen Geruchs, der sich verbreitet, äusserst beschwerlich. Routledge und Denman haben auf folgende Weise mehrere Pfund Aethyl- und Amylcyanür dargestellt, ohne dabei bedeutende Verluste erlitten zu haben, und ohne im Geringsten von dem widrigen Geruche belästigt worden zu sein. Rohes Aethyljodür wird ungefähr mit der vierfachen Menge Weingeist gemischt und in einen Kolben gebracht, der etwas mehr als die äquivalente Menge gepulverten Cyankaliums enthält. Den Kolben verbindet man mit einem Liebig'schen Condensator, so dass die beim Erhitzen im Wasserbade entweichenden Dämpfe in demselben verdichtet werden und wieder zurücklaufen. Von Zeit zu Zeit sammelt man einen oder zwei Tropfen des Destillats durch Neigung des Apparats und prüft auf Jod durch anhaltendes Kochen mit weingeistiger Kalilösung, wobei der Geruch entscheidet. Nach beendigter Reaction wird das Gemisch zur Trockne abdestillirt und der Rückstand mit ein Wenig des eben abdestillirten Weingeistes ausgewaschen. Die Destillate werden wie gewöhnlich durch Kali zersetzt. Mit Vortheil bedient man sich eines, dem oben beschriebenen ähnlichen Apparats, in welchem jedoch das obere Ende des Condensators mit einer oder zwei mit Salzsäure gefüllten Woulf'schen Flaschen in Verbindung gesetzt ist.

Bei der Bereitung des Cyanamyls wurde Amylchlorür anstatt Jodür angewendet, da sowohl bei der oben beschriebenen Operation, als auch bei den nachherigen Reproductionen des Jods aus dem Kalisalze ein geringer Verlust unvermeidlich war. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man das Aethylchlorür mit Vortheil anwendet, wenn man die sich bildenden Dämpfe durch hinlänglich langsames Einleiten in Alkohol und Cyankalium zersetzt.

---

5) *Eine eigenthümliche Erscheinung,*

welche hervorgebracht wird, wenn man Tropfen gewisser Flüssigkeiten auf die Oberfläche eines Aethers fallen lässt, ist von Sire beobachtet worden (*Compt. rend.* Oct. 1853, p. 657). Bringt man gewöhnlichen Aether in ein Probirgläschen von 2 bis 3 Centimeter Durchmesser, erwärmt im Wasserbade bis 32° und lässt mittelst einer Pipette einen Tropfen krystallisirbarer Essigsäure auf den Aether fallen, so schwimmt derselbe trotz der Differenz der specifischen Gewichte auf der Oberfläche des Aethers und vergrössert sich. Statt der Essigsäure kann man auch das Monhydrat der Schwefelsäure und mit noch besserem Erfolge Salpetersäure anwenden. Ein Tropfen Schwefelsäure vermehrte sein Volumen bis auf das 3fache, Essigsäure bis auf das 5fache, Salpetersäure bis auf das 12fache. Bringt man umgekehrt einen Tropfen Aether auf die genannten Flüssigkeiten, nachdem man sie ungefähr bis 40° erwärmt hat, so rollt derselbe heftig auf der Oberfläche der Säuren umher und verkleinert sich schnell, bis er verschwindet.

Auch bei dem ersten Versuche bewegt sich der Tropfen ziemlich schnell, so lange er wächst. Mit dem Wachsen hört die Bewegung auf. Die Tropfen der Essigsäure können oft 20 bis 25 Minuten lang beobachtet werden.

Wenn die Tropfen ruhen, bemerkt man an dem oberen Theilen derselben, besonders bei Anwendung der Salpetersäure, sehr lebhaft glänzende farbige Ringe.

---

6) *Fünffach-Schwefelcalcium als Zerstörungsmittel und Vorbeugungsmittel gegen Oidium Tuckeri, die Traubenkrankheit.*

Von A. P. Price.

(Chem. Gaz. Oct. 1853, No. 265, p. 414.)

Um die Traubenkrankheit in ihrer Verwüstung aufzuhalten, scheint kein Mittel so gute Dienste geleistet zu haben, als Schwefel, sowohl sublimirter als gepulverter. Indessen konnte ich bei dem Auftreten in Margate (Kent) keine Milderung der Krankheit bei Anwendung von Schwefelblumen wahrnehmen. Ich kam daher auf den Gedanken, das Fünffach-Schwefelcalcium zu versuchen, in der Voraussetzung, dass dieses bei seiner Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft fein vertheilten Schwefel und kohlensauren Kalk als dauerhaften Ueberzug über Stamm und Zweige des befallenen Weinstocks ablagern würde. Dass eine verdünnte Lösung jungen und zarten Schösslingen mehrer Pflanzen nicht schadet, davon hatte ich mich vorher überzeugt.

Nach einigen wenigen Anwendungen hat sich die Voraussetzung bestätigt, die Krankheit ist allmählich verschwunden und die Treibhäuser sind auch bis jetzt davon frei geblieben (7. Septbr. 1853). Die jungen Schösslinge haben keinen Schaden gelitten und das ältere Holz ist ganz gesund.

Man bereitet die Lösung des Fünffach-Schwefelcalciums, indem man 30 Th. Kalk mit 80 Th. Schwefelblumen in der hinlänglichen Menge Wasser bis zur Lösung des Schwefels kocht. Die nachher mit 12—20 Vol. Wasser verdünnte Lösung wird mittelst eines Schwammes, einer Bürste oder einer Spritze applicirt.

---

7) *Analyse von Regenwasser.*

Martin hat (*Compt. rend.* Sept. 1853, p. 487) Regenwasser in Marseille analysirt, und er glaubt, dass, in Folge der geographischen Lage dieser Stadt, daselbst angestellte

Versuche besonders geeignet seien, über die Frage, ob die Gegenwart gewisser Körper in den Regenwässern wesentlich oder zufällig ist, zu entscheiden.

Ungefähr 14 Liter, welche während eines heftigen Gewitters im Udometer aufgefangen worden waren, wurden der Analyse unterworfen; wegen Mangel an erforderlichen Gefässen etc. musste man sich jedoch auf die Bestimmung des Jods, Chlors, Ammoniaks und der Salpetersäure beschränken. Die Resultate waren folgende:

Der Jodgehalt sollte durch Vergleichung mit Flüssigkeiten von geringem aber bekannten Jodgehalt bestimmt werden; ein solcher liess sich jedoch durchaus nicht nachweisen. Die Chlorbestimmung ergab nach der Titrirmethode 0,00429 Grm. Chlor, entsprechend 0,00706 Grm. Kochsalz im Kilogrm. Wasser, welche Menge die bisher gefundenen bedeutend übersteigt. Bei der Bestimmung des Ammoniaks nach der Boussingault'schen Methode ergaben sich 0,003144 Grm. im Kilogrm. Wasser. Salpetersäure konnte nicht nachgewiesen werden.

---

8) *Die Gase beim Rösten des Flachses*

bestehen nach Hodges (Chem. Gaz. Oct. 1853, No. 265, p. 419) aus Kohlensäure, Wasserstoff und Stickstoff; in keinem Falle konnte Schwefelwasserstoff aufgefunden werden. Einige Analysen haben dargethan, dass selbst die zubereitete Faser nach dem Rösten u. s. w. noch eine beträchtliche Menge stickstoffhaltige Bestandtheile zurückhält.

---

9) *Trennung des Mangans von Eisen und Nickel.*

Wird nach Schiel (Sillim. Journ. XV, 275) durch eine Lösung von Manganchlorür, welche essigsaures Natron enthält, ein Strom Chlorgas geleitet, so entsteht Mangansuperoxyd. Eisen und Nickel werden nicht gefällt, Kobalt als Oxyd.

10) *Analyse eines goldhaltigen Quarzes.*

Dieselbe wurde von B. A. Northcote (Phil. Magaz Vol. VI, No. 40, p. 390) ausgeführt.

Das Exemplar war aus Australien nach England gekommen und man weiss nichts von seinem Ursprung.

Das äussere Ansehen war mit Rücksicht auf den Gehalt an Gold nicht eben viel versprechend. Es bestand hauptsächlich aus Quarz mit kleinen kugeligen Massen von Gold hie und da über der Oberfläche bestreut. Aber beim Zerbrechen zeigte sich ein ganz anderer Anblick: das Gold fand sich innerlich in reichen Adern durch das Mineral gehend und machte ungefähr die Hälfte des Gewichts aus. Das Muttergestein bestand fast ganz aus Quarz mit etwas kohlensaurem Kalk und Spuren von Thonerde.

Die Analyse des Metalls, wobei Gold durch Oxalsäure bestimmt wurde, gab folgende Zusammensetzung in 100 Th.:

Gold	99,283
Silber	0,437
Eisen	0,203
Kupfer	0,069
Wismuth	0,008
	100.

Literatur.

Lehrbuch der technischen Chemie von Dr. F. Schubert (in Würzburg). Mit 208 Holzschnitten. Erlangen. Verlag von F. Enke. 1854. gr. 8.

Zusammenstellung der bisher angewendeten Mittel, die Entstehung des Kesselsteins, Wassersteins (sogenannten Salpeters) bei Dampfmaschinenkesseln zu verhüten, nebst Beifügung eigener, über diesen Gegenstand gemachter Erfahrungen von Dr. L. Elsner, Arkanist der Königl. Porzellan-Manufactur zu Berlin. Berlin. Verlag von Julius Springer. 1854. 8. 39 S.

Anweisung zur Prüfung der Arzneimittel auf ihre Güte, Aechtheit und Verfälschung, nebst praktischer Anleitung zu einem zweckmässigen Verfahren bei den Visitationen der Apotheken und einem Verzeichnisse der gebräuchlichsten chemischen Reagentien zum Gebrauch für Physici, Aerzte, Apotheker und Droguisten, entworfen von Dr. E. F. Aschoff. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. Lemgo und Detmold, Meyer'sche Hofbuchhndlg. 1854. 8. 203 S.

XI.

Ueber die Zusammensetzung der Farbstoffe des Krapps.

Von

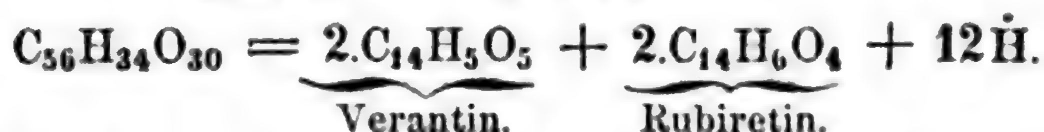
Edw. Schunck.

(Phil. Magaz. Vol. VI. No. 38, p. 187.)

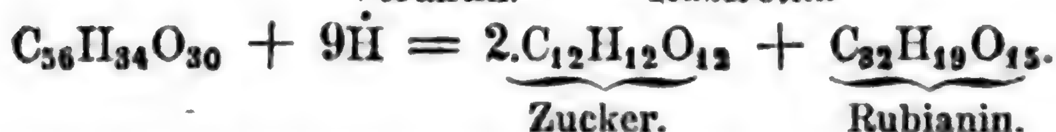
In den *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. Ser. XXXVI, hat Laurent seine Ansichten über die Constitution einiger Reihen von Körpern mitgetheilt, welche von andern Chemikern untersucht worden sind. Die erste Reihe, die er kritisirt, umfasst die von mir aus dem Krapp erhaltenen Substanzen, von denen einige schon früher bekannt waren, andere neu, einige als solche in der Pflanze vorkommen, andere Zersetzungsprodukte sind. Der Hauptgegenstand meiner Untersuchung des Krapps war die Erforschung des chemischen Processes bei der Einwirkung verschiedener Agentien, und sodann die Ermittelung des Zusammenhangs — wenn einer existirte — zwischen den verschiedenen Farbstoffen der Pflanze und ihre Zurückführung auf einen gemeinschaftlichen Ursprung. Die Richtung der Untersuchung war zuerst durch Berzelius angezeigt, welcher die Ueberzeugung aussprach, dass die Farbstoffe des Krapps grosse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung haben und vielleicht in einander umzuwandeln seien. Mit welchem Erfolg meine Bemühungen beachtet seien, kann ich nicht sagen, aber ohne Zweifel erklärt meine Ansicht über die von mir untersuchten Körper ihre Bildung und gegenseitigen Beziehungen besser als die Laurent's und ich hätte auf seine Einwürfe früher geantwortet, wenn ich nicht lieber bis zur Veröffentlichung meiner zweiten Abhandlung „über das Rubian und dessen Zersetzungsprodukte“ (siehe dies. Journ. LIX, 453) hätte warten wollen, in welcher eine Anzahl Thatsachen eine weitere Bestätigung meiner früheren Ansichten darbieten.

Unter dem Namen *Rubian* habe ich eine im Krapp ent-haltene Substanz von sehr zusammengesetzter Natur und hohem Atomgewicht beschrieben, die sehr leicht Zer-setzungen erleidet. Dabei giebt sie Anlass zur Bildung nicht nur des Alizarins, sondern auch einer Anzahl an-derer Stoffe, von denen die meisten entweder in Verbin-dung oder unverbunden eine rothe Farbe besitzen. In der That entstehen alle Farbstoffe des Krapps aus dem Ru-bian und ich betrachte diese Substanz daher wohl mit Recht als das Glied, welches sie alle in ein System vereinigt. Keine Formel eines derselben kann aufgestellt werden, die nicht mit der des erzeugenden Stoffs in Einklang wäre. Durch Schwefel- oder Salzsäure zersetzt sich Rubian in Alizarin, Verantin, Rubiretin, Rubianin und Zucker nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{56}H_{34}O_{30}}_{\text{Rubian.}} = \underbrace{4.C_{14}H_5O_4}_{\text{Alizarin.}} + 14\dot{H}.$$

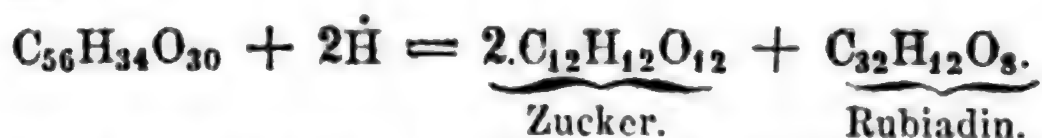


$$C_{56}H_{34}O_{30} = \underbrace{2.C_{14}H_5O_5}_{\text{Verantin.}} + \underbrace{2.C_{14}H_6O_4}_{\text{Rubiretin.}} + 12\dot{H}.$$



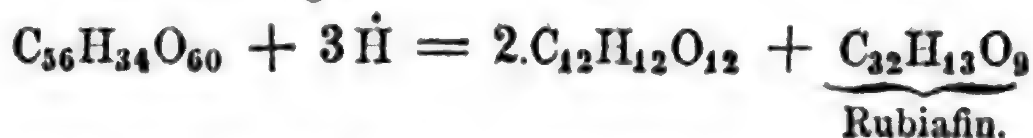
$$C_{56}H_{34}O_{30} + 9\dot{H} = \underbrace{2.C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{C_{32}H_{19}O_{15}}_{\text{Rubianin.}}.$$

Aehnliche Zersetzungsprodukte mit Ausnahme des Ru-bianins bilden sich durch Alkalien, dafür entsteht hierbei Rubiadin.

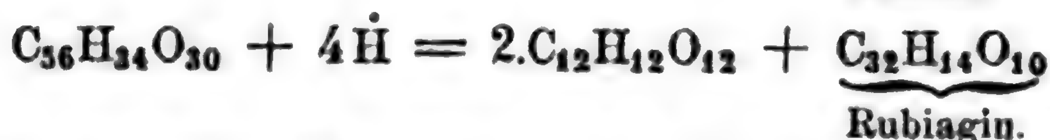


$$C_{56}H_{34}O_{30} + 2\dot{H} = \underbrace{2.C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{C_{32}H_{12}O_8}_{\text{Rubiadin.}}.$$

Durch Einwirkung eines eigenthümlichen Ferments (des Erythrozyms) wird Rubian ebenfalls völlig zersetzt, ähnliche Produkte entstehen, aber statt des Rubianins und Rubiadins zwei Körper von sehr ähnlichen Eigenschaften: Rubiafin und Rubiagin



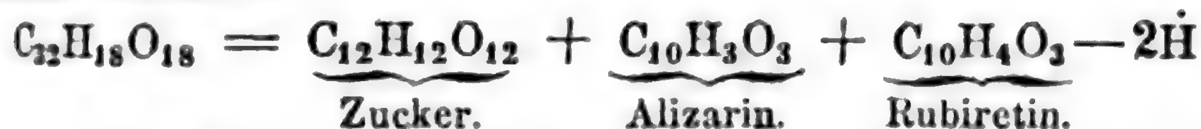
$$C_{36}H_{34}O_{60} + 3\dot{H} = 2.C_{12}H_{12}O_{12} + \underbrace{C_{32}H_{13}O_9}_{\text{Rubiafin.}}$$



$$C_{36}H_{34}O_{30} + 4\dot{H} = 2.C_{12}H_{12}O_{12} + \underbrace{C_{32}H_{14}O_{10}}_{\text{Rubiagin.}}$$

Für Rubiacin und Rubiacinsäure, Derivate des Rubia-fins, habe ich die Formel $C_{32}H_{11}O_{10}$ und $C_{32}H_9O_{17}$, für das

Kalisalz $C_{32}H_8O_{16} + \dot{K}$ aufgestellt. Dagegen hat Laurent Einwürfe gemacht und neue Formeln aufgestellt, für Rubian $C_{32}H_{18}O_{18}$, für Alizarin $C_{10}H_3O_3$, für Rubiretin $C_{10}H_4O_3$, für Rubianin $C_{20}H_{11}O_9$, für Verantin $C_{20}H_7O_7$, für Rubiacin $C_{18}H_5O_6$, für Rubiacinsäure $C_{18}H_5O_9$ und für das Kalisalz $C_{18}H_{4\frac{1}{2}}O_{8\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}KO$. Nach Laurent soll folgende Gleichung die Bildung von Alizarin und Rubiretin aus dem Rubian erklären:



$$C_{32}H_{18}O_{18} = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} + \underbrace{C_{10}H_3O_3}_{\text{Alizarin.}} + \underbrace{C_{10}H_4O_3}_{\text{Rubiretin.}} - 2\dot{H}$$

Hierin kann Verantin für Alizarin substituirt werden, da nach Laurent ersteres, $C_{20}H_7O_7$, nur 1 At. $\dot{H}$ mehr enthält als 2 At. Alizarin. Eben so kann statt Rubiretin in dieser Gleichung Rubianin eingesetzt werden.

Laurent schickt seinen Bemerkungen die Aufstellung einiger Gesetze voraus, z. B. „in allen organischen Substanzen ist die Zahl der Atome jedes einfachen Körpers eine gerade" und darnach hat er die von mir vorgeschlagenen Formeln geändert.

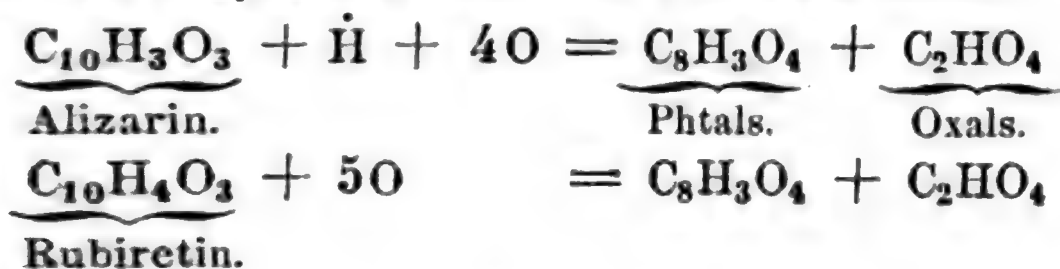
Die meisten Chemiker werden zugeben, dass die chemische Formel eines Körpers weder Interesse noch Wichtigkeit hat, wenn sie nicht die Beziehung desselben zu andern nachweist. Wir können sogar weiter gehen und sagen, dass bisweilen und namentlich bei Substanzen von hohem Atomgewicht es gleichgültig sei, ob die Formel absolut richtig sei, wenn sie es nur relativ ist. Eine chemische Formel muss aber mit der Analyse übereinstimmen, sie muss mit ihrer Bildungsweise, so weit wir sie kennen und mit ihren Zersetzungsprodukten im Einklang stehen. Ob sie mit einem empirischen Gesetz über die Anzahl und Anordnung der Atome übereinstimmt, ist unwesentlich, denn der Gegenstand chemischer Untersuchungen, deren Resultate die Formel kurz ausdrückt, ist nicht die Entdeckung mathematischer Gesetze, sondern chemischer Thatsachen. Nun erfüllen aber die Laurent'schen Formeln für die von mir beschriebenen Substanzen keine jener Bedingungen. Ich gestehe zwar zu, dass in Rücksicht auf jede Substanz allein es möglich sein würde, eine mit den

Analysen besser übereinstimmende Formel, als die meinige ist, aufzufinden; aber es ist unmöglich, eine derselben ohne Zusammenhang mit den andern zu betrachten, man muss sie aus einem allgemeinen Gesichtspunkt in ein System zusammenfassen, selbst mit Aufopferung der genauen Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie.

Während meiner Untersuchung über Alizarin fand ich dass diese Substanz durch Salpetersäure in eine krystallisirte Säure, Alizarinsäure, $C_{14}H_5O_7$, verwandelt wird. — Laurent und Gerhardt bewiesen, dass diese Säure mit Laurent's Phtalsäure identisch sei und ich danke ihnen für diese Verbesserung; aber wenn Laurent ferner sagt dass diese Entdeckung ihnen den Schlüssel zu all den Schwierigkeiten jenes Gegenstandes geliefert habe, so ist er sehr irre. Der Gedanke, auf die Constitution einer organischen Substanz aus der Natur ihrer Zersetzungsprodukte mit Salpetersäure einen Schluss zu ziehen, ist nur der Kindheit der organischen Chemie würdig. Wer würde wohl auf die Zusammensetzung des Rohrzuckers aus der Bildung der Oxalsäure schliessen? Nichtsdestoweniger ist die Entstehung der Phtalsäure aus Alizarin hinreichend, um für sich selbst die Unhaltbarkeit von L.'s Ansicht über die Zusammensetzung des Rubians zu beweisen. L. betrachtet Rubian als zusammengesetzt aus Zucker, Alizarin und Rubiretin weniger Wasser; eben so wie Helicoïdin als aus Zucker, Salicylwasserstoff und Saligenin weniger Wasser zusammengesetzt betrachtet werden kann. Wäre diese Ansicht richtig, so müsste im Rubian durch Salpetersäure der Zucker in Oxalsäure und Alizarin in Phtalsäure verwandelt werden und das Rubiretin müsste man als unlöslichen Rückstand erhalten, da es von Salpetersäure nicht angegriffen wird. Nun bildet sich aber bei solcher Behandlung als einziges festes Produkt Phtalsäure, keine Spur Oxalsäure, keine Spur unlöslicher Rückstand. Also können weder Zucker noch Rubiretin Zusammensetzungsbestandtheile des Rubians sein. Eben so wenig sind Rubianin oder Verantin fertig gebildet im Rubian vorhanden, wie derselbe Versuch beweist.

Ausgehend von dieser Lieblingsidee, dass Phtalsäure

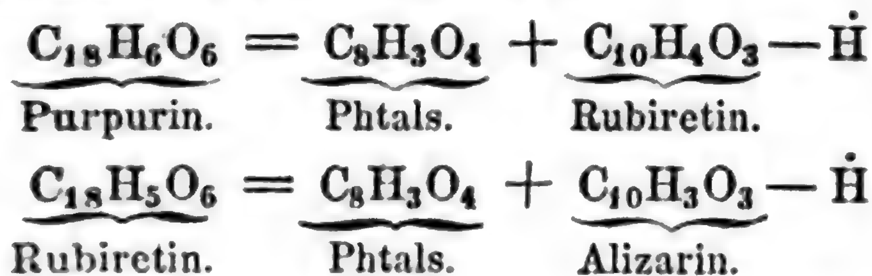
das vereinigende Band für alle Verbindungen aus dem Krapp sei, gelangt L. zu folgenden Schlüssen: es ist ihm unzweifelhaft, dass Alizarin durch Salpetersäure in Phtalsäure und Oxalsäure übergeht, und da Rubiretin und Alizarin sich nur durch 1 Aeq. H unterscheiden, so müssen beide durch Oxydation dieselben Produkte liefern:



$$\underbrace{C_{10}H_3O_3}_{\text{Alizarin.}} + \dot{H} + 4O = \underbrace{C_8H_3O_4}_{\text{Phtals.}} + \underbrace{C_2HO_4}_{\text{Oxals.}}$$

$$\underbrace{C_{10}H_4O_3}_{\text{Rubiretin.}} + 5O = C_8H_3O_4 + C_2HO_4$$

Eben so liefern Purpurin, dessen Existenz L. noch annimmt, und Rubiacin durch Salpetersäure dieselben Endprodukte, da Purpurin nach L. als Amid der Phtalsäure und des Alizarins zu betrachten ist



$$\underbrace{C_{18}H_6O_6}_{\text{Purpurin.}} = \underbrace{C_8H_3O_4}_{\text{Phtals.}} + \underbrace{C_{10}H_4O_3}_{\text{Rubiretin.}} - \dot{H}$$

$$\underbrace{C_{18}H_5O_6}_{\text{Rubiretin.}} = \underbrace{C_8H_3O_4}_{\text{Phtals.}} + \underbrace{C_{10}H_3O_3}_{\text{Alizarin.}} - \dot{H}$$

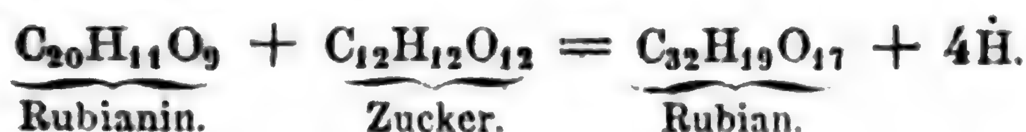
Alle diese Schlüsse sind aber ganz hypothetisch, da ihre Grundlage nur eine zufällige Uebereinstimmung mit den von L. erfundenen Formeln ist. Wird Alizarin mit Salpetersäure behandelt, so entsteht nur Phtalsäure, keine Oxalsäure. Allerdings erhält man bei Behandlung von Garancin mit Salpetersäure auch Oxalsäure, aber deren Bildung rührt von andern Bestandtheilen der Wurzel, nicht von Alizarin her. Daher hält auch die angebliche Analogie zwischen Alizarin und Chlornaphtalinsäure nicht Stich. Wer meine Beschreibung des Rubiretins und Rubiacins aufmerksam liest, wird ohne Zweifel den Schluss ziehen, dass ihre Verwandlung in Phtalsäure durch Salpetersäure äusserst unwahrscheinlich, wenn nicht unmöglich ist. Von verdünnter Salpetersäure wird Rubiretin nicht merklich im Kochen angegriffen, von concentrirter allmählich in eine gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol wenig lösliche Substanz verwandelt. Rubiacin löst sich in siedender verdünnter Salpetersäure und krystallisirt unverändert wieder heraus, von concentrirter Säure wird es schwer zersetzt.

Durch Eisenoxydsalze geht Rubiacin in Rubiacinsäur Alizarin und Phtalsäure über. Was das sogenannte Pu purin anlangt, so glaube ich synthetisch und analytisc bewiesen zu haben, dass es ein wechselndes Gemenge vo Alizarin und Verantin und dass also die Bildung der Phta säure daraus nichts Auffallendes ist. Für diejenigen abe welche noch an die Existenz dieses Farbstoffs glauben, b merke ich, dass er bei Behandlung mit Salpetersäure ke Rubiretin liefert, sondern als zweites Zersetzungsprodul ein gelbes Pulver, welches nur aus Verantin besteht.

Da Rubian und Alizarin mit Salpetersäure nur Phta säure als festes Produkt geben und Alizarin jedenfalls ei Derivat des Rubians ist, so schloss ich auf die Möglicl keit, wenigstens die theoretische, Rubian ganz in Alizar zu verwandeln, dass dabei kein Kohlenstoff des Rubiar verloren, sondern aller in das Alizarin übergehe, da beic nur durch die Elemente des Wassers sich unterscheide Dieser Schluss wurde durch die Versuche über die Ei wirkung des Ferments auf Rubian bestätigt. (Wir ve weisen hier auf die schon früher mitgetheilten Resultat s. dies. Journ. LIX, 480 ff. Die Red.)

Die Zersetzung des Rubians kann demnach nicht durc eine, sie muss durch drei Gleichungen ausgedrückt werde In einer derselben mag Rubiafin durch Rubiagin erset werden, welches ein beiläufiges Gährungsprodukt des Ru bians ist, oder durch Rubiadin, wenn ein Alkali das ze setzende Agens ist, oder durch Rubianin, wenn eine Säur zersetzt. Denn diese Stoffe unterscheiden sich von ei ander blos durch die Elemente des Wassers und sind sic in ihren Eigenschaften so ähnlich, dass sie offenbar z derselben Klasse von Verbindungen gehören. Keine Forme wie L. sie giebt, erklärt auf einmal die Entstehung de fünf Zersetzungsprodukte des Rubians. Ist die Form $C_{32}H_{18}O_{18}$ für Rubian richtig, so ist die für das Alizari $C_{10}H_3O_3$ unrichtig, da die Anzahl Atome C im Rubian ei Multiplum derer im Alizarin sein muss. Lässt man an drerseits seine Formeln für Rubiretin, Verantin und Ali zarin gelten, so muss Rubian C_{30} enthalten. Die einzig

Zersetzung, die L.'s Formel erklärt, ist die des Rubians in Rubianin und Zucker



$$\underbrace{C_{20}H_{11}O_{9}}_{\text{Rubianin.}} + \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}} = \underbrace{C_{32}H_{19}O_{17}}_{\text{Rubian.}} + 4\dot{H}.$$

Aber auch in diesem Falle erfordert L.'s Formel für Rubian einige Aenderung.

Meiner Gleichung für die Bildung des Alizarins aus Rubian ($C_{56}H_{34}O_{30} = 4.C_{14}H_{5}O_{4} + 14\dot{H}$) wirft L. vor, dass kein authentischer Beweis für die Reaction mit 14 Aeq. Wasser da sei. Dagegen erwiedre ich nur, dass dies der erste authentische Beweis sein muss, weil ich dazu durch einen Schluss aus positiven Thatsachen gezwungen bin. Hätte L. etwas reines Alizarin analysirt, so würde er gefunden haben, dass seine Formel nicht richtig ist, dass Sauerstoff und Wasserstoff nicht in gleichen Aequivalenten darin sind. Strecker, der L.'s Formel annimmt, hat zwar eine Analyse des Alizarins gegeben, die aber nur mit 0,065 Grm. Substanz angestellt war, und das ist zu wenig, um einen sichern Schluss aus der Analyse zu machen. Die reinste Probe Alizarin, die ich je hatte, war durch Zersetzung des Rubians mit Schwefelsäure bereitet. Ihre Analyse steht mit denen von Strecker und Debus verglichen in nachstehender Uebersicht:

	Schunck.	Strecker.	Debus.	$C_{14}H_{5}O_{4}$	$C_{10}H_{3}O_{3}$
C	69,37	68,4	68,97	69,42	68,96
H	4,07		3,79	4,13	3,45
O	26,56		27,24	26,45	27,59

Aus den Zahlen meiner Analyse leuchtet ein, dass sie von der Formel $C_{10}H_{3}O_{3}$ zu weit abweichen, als dass letztere richtig sein könnte; ein Ueberschuss von 0,6 p. C. Wasserstoff ist ungewöhnlich, ein Ueberschuss von 0,4 p. C. Kohlenstoff wird bei Analysen einer reinen krystallisirbaren Substanz nie erhalten. Ich habe so viele Proben Alizarins in verschiedenen Zuständen der Reinheit untersucht, dass ich wohl behaupten darf, nur im unreinen Zustande nähert sich seine Zusammensetzung der Formel L.'s. Was Ali-

zarin gewöhnlich verunreinigt, ist Verantin, wovon selbst eine beträchtliche Menge dem Alizarin die Krystallform nicht raubt, es färbt nur die Krystalle roth und macht sie mehr oder weniger in Alaun löslich. Nur schwierig lässt sich dem Alizarin die letzte Spur Verantin nehmen und dann muss natürlich im erstern der Kohlen- und Wasserstoffgehalt geringer werden, als in reinem Alizarin. Enthält nicht letzteres wenigstens 69 p. C. Kohlenstoff und 4 p. C. Wasserstoff, so ist es unrein.

L. verwirft meine Gleichung $C_{56}H_{34}O_{30} + 9\dot{H} = 2.C_{12}H_{12}O_{12} + C_{32}H_{19}O_{15}$, wodurch ich die Bildung des Rubianins und Zuckers aus dem Rubian erkläre, als ohne Analogie in der Wissenschaft. Er nimmt aber ohne Bedenken Strecker's Gleichung für die Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker an $C_{40}H_{18}O_{26} + 6\dot{H} = C_{12}H_{12}O_{12} + 4.C_7H_3O_5$, deren Gestalt doch wahrscheinlich nicht sehr von der der meinigen abweicht. Sicherlich habe ich keine so ausschweifenden Hypothesen gemacht, als L., wenn er z. B. annimmt, dass rubiacinsaures Kali $^1/_2$ Aeq. Kali enthalte.

Merkwürdigerweise verändert L. von all den Stoffen nur die Formel des Zuckers nicht, und dieser ist doch grade der unsicherste in seiner Natur. Bekanntlich ist er eine unbekannte Menge, deren Werth erst ermittelt werden kann, wenn der aller übrigen bekannt ist; er bietet keine sehr charakteristischen Eigenschaften dar, ist unkrystallinisch, klebrig, kaum süss und verbindet sich mit keinem andern Körper. Man würde nicht wissen, ob er $C_{12}H_{12}O_{12}$, oder $C_{14}H_{14}O_{14}$ oder $C_nH_nO_n$ sei, wenn er nicht zu einer bestimmten Gruppe von Körpern gehörte.

Da die Formel des Rubians gegeben ist, so bleibt bei seiner Zersetzung in Alizarin und Wasser, und in Rubiretin, Verantin und Wasser nur die Formel jener Gruppe festzustellen übrig, welche Rubianin, Rubiadin, Rubiafin und Rubiagin umfasst. Das Rubiafin giebt durch Oxydation mittelst Eisenoxydsalzen Rubiacinsäure ohne Verlust an Kohlenstoff und diese Säure ist wieder rückwärts in Rubiafin zu verwandeln. Im rubiacinsauren Kali verhält sich

das Kali zum Kohlenstoff wie 1 : 32, folglich müssen alle Körper dieser Gruppe 32 Aeq. Kohlenstoff enthalten und die Formeln weichen unter einander nur durch gewisse Multipeln von HO ab. Rubianin z. B. muss $C_{32}H_{19}O_{15}$ sein und wenn dies vom Rubian $+ 9\dot{H}$ abgezogen wird, dann bleibt $C_{24}H_{24}O_{24}$, d. h. 2 At. Zucker. Ich fürchte, dass nicht durch mein Verdienst L. zu derselben Ansicht über die Constitution dieser Substanz gelangt ist, denn wenn hier der erste urkundliche Beweis für die Bildung des Zuckers aus andern Körpern geliefert wäre, so hätten uns sicherlich schon die Chemiker aus L.'s Schule mit allen Arten möglicher Formeln, die ihr zukommen könnten, unterhalten. Dennoch existirt kein Beweis für die Bildung des Zuckers aus complicirteren Substanzen, wie bei Zersetzung des Salicins und Phloridzins, bei denen ihre Formel nicht aus ähnlichen Schlussfolgerungen, wie die meinen sind, gewonnen wäre, keineswegs durch directen Versuch.

Dass L. für das Rubiacin eine Formel annimmt, die seine Entstehung aus dem Rubian unerklärt lässt, dafür darf man ihn nicht tadeln, denn er wusste nicht, dass ersteres ein Derivat des letztern sei. Die Beziehung des Rubiacins zur Rubiacinsäure bestimmt seine Kohlenstoffatome = 32, und darnach seine Formel. Ueber die wahre Zusammensetzung der Rubiacinsäure kann also kein Zweifel sein. L.'s Formel für das Kalisalz ist unzulässig, denn abgesehen von $^1/_2\dot{K}$ und einem Bruch in den Sauerstoffatomen, setzt sie einen Fehler in der Bestimmung des Kohlenstoffs von 1 p. C. und im Kali von 1,5 p. C. voraus, und solche können bei reinen krystallisirten Substanzen nicht statt haben.

XII.
Ueber einige Kohlenwasserstoffe des leichten Steinkohlentheeröls.

Von

Dr. H. Ritthausen.

Nach Mansfield*) ist das leichte Steinkohlenöl ein Gemenge grösstentheils von Kohlenwasserstoffen, das sich durch fractionirte Destillation in vier Produkte scheiden lässt, welche die Siedepunkte und allgemeinen Eigenschafen von *Benzol*, *Tuluol*, *Cumol* und *Cymol* besitzen; darauf gründet sich die Annahme, dass die genannten vier Substanzen mit geringen Quantitäten einiger andern Körper gemengt das sogenannte leichte Steinkohlenöl bilden. Ich habe, um diese Annahme zu prüfen, die angeführten vier Kohlenwasserstoffe in möglichster Reinheit und von constantem Siedepunkt aus Steinkohlenöl darzustellen versucht und insbesondere meine Aufmerksamkeit auf die Zersetzungsprodukte derselben gerichtet; im Folgenden theile ich die gewonnenen Resultate mit, welche die Angaben von Mansfield vollkommen bestätigen.

Das angewendete leichte Steinkohlenöl ist aus der Leipziger Gasfabrik und wurde einmal als rohes Oel verarbeitet, das andremal aber bediente ich mich eines Produktes, das Herr Direktor Below durch Destillation des rohen leichten Oeles im Wasserbade hatte darstellen lassen. Ich glaubte, dass mir das letztere ausser dem Vortheil grösserer Reinheit auch den Nutzen gewähren würde, dass die langwierige Operation des Destillirens abgekürzt und insbesondere die erste Portion des Destillates den grössten Theil des flüchtigsten Kohlenwasserstoffs enthalten werde, dessen Siedepunkt nach Mansfield's Beobachtungen zwischen 60—65° liegt. Allein die verschiedenen Destillate waren Gemenge von drei bis vier Kohlenwasserstoffen und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LIX, 162.

das flüchtigste Oel war auch in die erste Portion nur in geringer Menge übergegangen. Diese Destillate, eben so wie das rohe Oel unterwarf ich nach vorheriger Reinigung von flüchtigen Basen durch verdünnte Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Mansfield der fractionirten Destillation, indem ich die von 5 zu 5 Grad übergehenden Produkte für sich auffing und diese in derselben Art wiederholt destillirte, wobei natürlich das bei gleichen Temperaturen Uebergegangene immer vereinigt wurde. Die bis zu 130° aufgefangenen Portionen destillirte ich jedoch zuvor in einem Apparate, in welchem die schwerer flüchtigen Oele wieder in die Retorte zurückflossen; es wurden dadurch die unter 200° siedenden Flüssigkeiten grösstentheils von den übrigen getrennt. Nachdem zwischen 80—90°, 105—115° und 135—145° die relativ grössten Quantitäten übergegangen waren, wurden die übrigen Produkte bei Seite gestellt, und jene von *ein* zu *ein* Grad so lange destillirt, bis die grösste Menge unter den erhaltenen Destillaten keine um mehr als einen Grad schwankende Veränderungen des Siedepunktes mehr zeigte.

Die auf diesem Wege gewonnenen Flüssigkeiten sind zwar anfangs farblos und wasserklar, sie bräunen sich aber nach einiger Zeit, wie auch Mansfield bemerkt, und besitzen noch keineswegs ganz den Geruch der nicht aus Steinkohlenöl dargestellten Kohlenwasserstoffe. Zur vollständigen Abscheidung des verunreinigenden Körpers fand ich nach mehreren Versuchen *kaustisches Kali* am geeignetsten; sobald man die farblosen Oele mit trocknem gepulverten Kali zusammenschüttelt, färbt es sich dunkelbraun und destillirt man sie damit, so erhält man ganz farblose Destillate von angenehmem Geruch, die nach mehrmaliger Wiederholung derselben Operation das Kali nicht mehr färben und sich selbst nach langem Stehen auch in schlecht verschlossenen Gefässen nicht im Geringsten verändern. Zuletzt wurden die gereinigten und entwässerten Flüssigkeiten noch ein Mal oder mehrere Male destillirt.

Die Anwendung des kaustischen Kalis gab zu mehreren Beobachtungen Gelegenheit, die ich nicht unerwähnt

lassen kann, obgleich ich sie weiter zu verfolgen verhindert bin. Alle Produkte, welche unter 145° destillirten, färben das Kali *dunkelbraun*, während die über 145° übergehenden ihm eine *violette* bis *schwarzblaue* Färbung ertheilen; zersetzt man nun das Gemenge von kaustischem Kali und den färbenden Substanzen durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich eine stets braun gefärbte, theerartige Masse ab, die den unangenehmen Geruch des Theers besitzt. Eine genauere Untersuchung derselben würde vielleicht über ihre Bildung unter der Einwirkung von Wärme und Kalihydrat und über die auffallend verschiedene Färbung in Verbindung mit Kali Aufschluss geben, nach einigen von mir angestellten Versuchen kann ich nicht annehmen, dass Carbolsäure (Phenyloxydhydrat) oder Naphthalin ihre Bildung veranlassen. Ich erhielt aus ungefähr 1 Liter desselben rohen Oels, das ich zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe benutzt hatte, sehr wenig Carbolsäure und aus dem letzten Rückstande der Destillation einer gleichen Menge krystallisirte noch kein Naphthalin; es ist daher nicht wahrscheinlich, dass bei so geringen Quantitäten auch nur Spuren dieser beiden Körper in dem fast reinen Benzol zurückgeblieben wären. Die fast vollständig gereinigten Oele verloren auch, wie schon erwähnt, den unangenehmen Geruch des Steinkohlenöls erst nach mehrmaliger Behandlung mit Kali. Das Aetzkali kann übrigens in der Wirkung durch die concentrirteste Kalilauge oder durch Kalkhydrat nicht ersetzt werden. Wasser zeigte eine geringe Einwirkung, die Oele bräunten sich damit, namentlich in der Wärme, eben so das Wasser selbst.

Die mit Kali gereinigten Oele liessen sich nun leicht auf constanten Siedepunkt bringen. Ich erhielt Benzol, das in einem Gemisch von Kochsalz und Schnee vollständig erstarrte und von 80 bis ziemlich 81° vollständig und ohne sich zu bräunen absiedete, Toluol, das bei 110° bis 110,5° ohne Rückstand überging und Cumol, dessen Siedepunkt zwischen 139—140° lag. Die Ausbeute an Cymol war so unbedeutend, dass ich es weiter zu behandeln unterliess, eben so gewann ich von dem flüchtigsten Oele zu wenig,

als dass ich es einer Untersuchung hätte unterwerfen können; ich kann den Angaben von Mansfield über das letztere nur das hinzufügen, dass seine Nitroprodukte denen des Benzols etc. ganz ähnlich sind, daher es jedenfalls der Reihe C_nH_{n-6} angehört und vielleicht die Formel $C_{10}H_4$ besitzt.

Von den Zersetzungsprodukten der genannten drei Kohlenwasserstoffe habe ich nur die durch rauchende Salpetersäure und durch ein Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure gebildeten Produkte dargestellt und untersucht, von Toluol und Cumol jedoch auch die durch Reduction der Nitroverbindungen mittelst Schwefelammonium darstellbaren Basen.

Benzol. Aus dem krystallisirten und bei 80° siedenden Benzol gewann ich auf bekannte Weise *Nitro-* und *Binitrobenzol.* Das rectificirte *Nitrobenzol* stellte sich dar als ein gelbliches Oel von dem angenehmen Geruch des aus Benzol von Benzoësäure gewonnenen Produktes. Bekanntlich wird aus Benzol des Steinkohlenöls dargestelltes Nitrobenzol unter dem Namen „*künstliches Bittermandelöl*" in den Handel gebracht; dasselbe ist wahrscheinlich meist ein Gemenge von Nitrobenzol mit Nitrotoluol, welches letztere von jenem in Geruch und Farbe fast gar nicht verschieden ist. Einige Tropfen meines Nitrobenzols gaben nach Reduction mittelst Schwefelammonium *Anilin*, wie die violette Färbung mit Chlorkalk bewies. Das *Binitrobenzol*, nach dem Verfahren von Hofmann und Muspratt mittelst Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure dargestellt, bildete nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, sehr glänzende nadelförmige Prismen.

Toluol $C_{14}H_8$. Das Toluol war eine wasserhelle Flüssigkeit von dem Benzol ähnlichem, aber weniger angenehmem und starkem Geruch. Sein Siedepunkt war ungefähr 110°; da es noch etwas unter 110° zu sieden begann, destillirte ich es noch ein Mal und als bis 110,3° ungefähr $^5/_6$ übergegangen waren, prüfte ich den Siedepunkt des Destillats und fand ihn fast genau 109°*),

*) Nach Deville 108°, Noad 109—110°, Glénard u. Boudault 106°.

Das mit rauchender Salpetersäure dargestellte *Nitrotoluol* $C_{14}\left\{\begin{matrix}H_7\\NO_4\end{matrix}\right.$ bildete rectificirt ein gelbliches Oel von bittermandelöl- und zimmtölartigem Geruch, doch schien mir derselbe nicht so stark und angenehm, als von Nitrobenzol.

Eine grössere Menge dieses Körpers benutzte ich zur Darstellung von *Toluidin* nach dem bekannten Verfahren; es hatte sich in reichlicher Menge gebildet. Mit überschüssiger weingeistiger Oxalsäurelösung behandelt, gab es *saures oxalsaures Toluidin*, das nach Muspratt und Hofmann die Formel $C_{14}H_9N, 2HO + 2C_2O_3$ besitzt. Dasselbe krystallisirte aus heissem absoluten Alkohol in weissen sehr glänzenden Blättern, aus concentrirter wässriger Lösung in vierseitigen Prismen. Eine ätherische Lösung der Base gab mit Schwefelsäure einen glänzend weissen krystallinischen Niederschlag von *schwefelsaurem Toluidin* (nach Hofmann und Muspratt $C_{14}H_9N, HO + SO_3$), das sich äusserst leicht in Wasser löste, weniger in starkem Alkohol *).

Wässrige Kalilösung zersetzt das Nitrotoluol sehr langsam, weingeistige Lösung dagegen sehr schnell, besonders mit Hülfe von Wärme; man erhält eine fast schwarze Lösung, aus welcher sich nach Sättigung mit Salzsäure ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag abscheidet, der nach dem Auswaschen und Trocknen eine glänzende schwarzbraune amorphe Masse bildet. Dieselbe ist stickstoffhaltig. Destillirt man aus einer Lösung von Nitrotoluol in alkoholischem Kali den Weingeist ab, so geht dann ein röthliches Oel über, und zuletzt viel *Anilin*, wie Hofmann bereits gefunden hat. Das röthliche Oel besass einen eigenthümlichen gewürzhaften Geruch, erstarrte jedoch nicht krystallinisch; überhaupt erhielt ich in diesem einen Versuche keinen Körper, welchen ich für eine dem *Azobenzid* Mitscherlich's ähnliche Substanz hätte halten können.

Wurde Toluol in ein Gemenge von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure eingetragen,

*) **Mansfield hat aus seinem Toluol schon Toluidin dargestellt.**

und dann längere Zeit gekocht, so bildete sich das von Deville entdeckte *Binitrotoluol.*

Dasselbe krystallisirte aus kochendem Alkohol in weissen, sehr glänzenden und langen Prismen. Es zersetzte sich mit alkoholischem Kali langsamer als Nitrotoluol und gab nach Zusatz von Salzsäure zur schwarzen Lösung ebenfalls einen flockigen braunen Niederschlag. Eine alkoholische Lösung wie das Nitrotoluol mit Ammoniakgas und Schwefelwasserstoff behandelt, lieferte die von Cahours entdeckte Base *Nitrotoluidin* $\left(C_{14}\begin{cases}H_6\\2NO_4\end{cases}\right)$. Dieses bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser goldgelbe, sehr glänzende Blättchen und gab mit Salzsäure und Schwefelsäure farblose krystallinische Salze, die sich in Alkokol und Wasser leicht lösten; das Chlorwasserstoffsalz gab mit einer heissen wässrigen Platinlösung gemischt nach dem Erkalten ein in *gelben Nadeln* krystallisirtes Salz.

Cumol $C_{18}H_{12}$. Das von mir mit Cumol bezeichnete Produkt siedete von 139—140° mit einem höchst geringen Rückstande ab*) und ohne sich zu bräunen; es war vollkommen farblos und besass einen dem Benzol ähnlichen, aber nicht so angenehmen Geruch. Das *Nitrocumol* $C_{18}\begin{cases}H_{11}\\NO_4\end{cases}$ ist gereinigt ein gelbliches Oel von schwächerm und weniger starkem und angenehmen Geruch als Nitrobenzol. Durch Behandlung desselben mit Schwefelammonium erhält man die von Nicholson**) entdeckte Base *Cumidin* $C_{18}H_{13}N$, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, einen starken unangenehmen aromatischen Geruch besitzt und Salze giebt, welche in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich sind, und sich an der Luft schnell bräunen. Ich konnte das oxalsaure Salz nur schwierig in farblosen Krystallblättchen erhalten.

Binitrocumol bildet sich selbst nach langem Kochen mit rauchender Salpetersäure und englischer Schwefelsäure,

---

*) Siedep. nach Gerhardt u. Cahours 144°, nach Abel 145°.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXV, 58.

eben so mit rauchender Salpetersäure allein nur in kleiner Menge; erst nach mehrmaliger Erneuerung der Salpetersäure konnte ich das Cumol vollständig in Binitrocumol umwandeln. Dieses krystallisirt aus dem Alkohol in weissen krystallinischen Blättern; es löst sich in wässrigem Kali nicht auf, aber in weingeistigem, und wird wie das Binitrotoluol durch dieses zersetzt. Salzsäure fällt aus der dunkelbraunen Lösung braune Flocken. Durch Reduction desselben mittelst Schwefelammonium wird sich jedenfalls *Nitrocumidin* bilden; mein Material reichte jedoch zur Darstellung in genügender Menge nicht aus.

Meine Versuche habe ich zwar nur bis hieher fortsetzen können, ich glaube aber, dass die erhaltenen Resultate ausreichen, die Angabe von Mansfield zu begründen, dass das leichte Steinkohlenöl fast nur aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{n-6} besteht. Ich hatte auch die Gegenwart des Gliedes $C_{16}H_{10}$, *Xylol*, vermuthet; indess konnte ich aus den Destillaten zwischen 120—135° kein Produkt von nur einigermassen constantem Siedepunkt gewinnen. Von den untersuchten Kohlenwasserstoffen schien das *Toluol* in grösster Menge vorhanden zu sein; die Ausbeute an reinem Benzol betrug etwa $^1/_4$ der an Toluol und die an Cumol ungefähr $^1/_2$ von diesem. Vom Rohmaterial hatte ich gegen 4 Liter angewendet.

XIII.
Ueber die Anwesenheit des Methylamins in den das Aceton begleitenden Produkten.

Von

Greville Williams.

(Chem. Gaz. 265.)

Hofmann's Entdeckung des Trimethylamins in der Häringslake, Anderson's Untersuchungen über das Knochenöl und Codeïn, so wie Rochleder's Versuche

über Caffeïn zeigen uns, dass Wurtz's flüchtige Basen und einige andere sich häufig unter ganz unerwarteten Umständen bilden, und darum ist es auch wahrscheinlich, dass eine oder mehrere dieser merkwürdigen Substanzen im Allgemeinen das Ammoniak bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger thierischer oder pflanzlicher Stoffe begleiten.

Da ich einmal einige Centner rohen essigsauren Kalk auf Aceton zu verarbeiten hatte, verband ich den Apparat, in welchem das unreine Produkt im Wasserbade destillirt wurde, mit einem Verdichtungsapparat und rectificirte das noch mit Wasser und Oelen verunreinigte Aceton für sich bei ungefähr 93° C.

Der aus theerartigen Stoffen und dem Hauptbestandtheile des Wassers bestehende Rückstand reagirte stark alkalisch und verbreitete starken Rauch bei Annäherung eines mit Salzsäure befeuchteten Stabes, hatte einen eigenthümlich stechenden Geruch, der stark den Kleidern anhing und nach dem Aussetzen an die Luft einigermassen fischähnlich wurde. Da dieses Verhalten eine Wurtz'sche Base zu verrathen schien, so wurde die Flüssigkeit mit Ueberschuss von Kalk destillirt, das Destillat von Theer und Oelen geschieden, mit Schwefelsäure gesättigt und zur Trockne verdampft. Beim Wiederauflösen in Wasser und Filtriren schieden sich einige Unreinigkeiten ab und das braune Filtrat wurde mit Kali destillirt und die Destillationsprodukte durch Salzsäure in Woulf'sche Flaschen geleitet. Die Säure in der ersten Flasche wurde schnell röthlichbraun und beinahe gesättigt.

Der Process wurde wiederholt, aber mit dem Unterschiede, dass statt Kali Ueberschuss von Kalk und nicht eher Hitze angewendet wurde, bis die Entwicklung eines absorbirbaren Gases beinahe aufgehört hatte, und dann wurde die Temperatur so niedrig als möglich gehalten, um das Uebergehen theerartiger Materien zu verhüten.

Die noch schwach gefärbte Flüssigkeit ward im Wasserbade zur Trockne gedampft, mit etwas kochendem Alkohol digerirt und filtrirt, als sie beinahe kalt war. So blieb viel Salmiak auf dem Filter.

Die zur Trockne verdampfte alkoholische Lösung gab eine geringe Menge eines schwach gefärbten Salzes. Das Ammoniaksalz, in Platindoppelsalz verwandelt und geglüht, gab im Mittel 47,81 p. C. Platin, entsprach also der Zusammensetzung des Salmiaks.

Das alkalische Chlorid aus der alkoholischen Lösung war so gering, dass ich davon Behufs der Reinigung nichts zu opfern wagte; es wurde daher auf einmal in Platinsalz umgewandelt, welches mit Alkohol gewaschen, in siedendem Wasser gelöst und von etwas Unlöslichem abfiltrirt wurde. Beim Erkalten schieden sich schön goldgelbe Krystalle aus, von denen 3,695 Grm. beim Glühen 1,565 Platin hinterliessen. Die Mutterlauge gab noch 2,115 Grm. und dieses hinterliess 0,875 Grm. Platin. Das Methylaminplatinchlorid enthält in 100 Th.:

41,61, gefunden wurde im untersuchten Salze 42,35; 41,37.

Die Entstehung des Methylamins bei der trocknen Destillation einer der Substanzen, die bei der Bereitung des Holzgeistes erhalten werden, würde, selbst abgesehen von Hofmann's Versuchen über die Zersetzung des Aethyl- und Methyl-Jodids durch Ammoniak, eine starke Stütze für die Richtigkeit seiner Ableitung sein.

XIV.

Ueber die Darstellung des schwefelsauren Jodchinins in breiten, zu optischen Zwecken brauchbaren Krystallen.

Von

William Bird Herapath.

(Phil. Magaz. Vol. VI, Novbr. 1853, No. 40, p. 346.)

Nach vielen Versuchen über die zweckmässigste Art der Darstellung obiger Verbindung, die Haidinger „Herapathit“ nennt, ist der Verf. dahin gelangt, nach Willkühr

breite blättrige Krystalle zu erhalten von so ausgezeichnetem Polarisationsvermögen, dass zwei dünne Platten, kaum dicker als Blattgold, rechtwinklig gekreuzt, das Licht vollkommner abschlossen, als die besten Turmaline. Es steht demnach zu erwarten, dass die theuren Nicols und Turmaline durch die Krystalle des erwähnten Salzes werden ersetzt werden. (Der Verf. hatte sich einige dargestellt von $^{6}/_{10}$ Zoll Länge und $^{3}/_{10}$ Zoll Breite.)

Die Darstellung derselben erfordert viel Sorgfalt und genaues Innehalten gewisser Verhältnisse in den Mengen der anzuwendenden Stoffe und wir geben sie daher mit seinen eigenen Worten wieder:

„Es ist nöthig, dass man sich reines schwefelsaures Chinin verschaffe und dieses liefern die Herren Howard und Kent so gut als man es verlangen kann.

Ich löse es in Holzessigsäure von 1,042 spec. Gewicht auf und verdünne die Lösung mit einer gleichen Menge eines normalen Weingeistes, der aus rectificirtem Weingeist von 0,837 spec. Gew. und einem gleichen Volum Wasser gemischt ist. Die alkoholische Jodlösung wird aus 40 Grains Jod und 1 flüssigen Unze rectificirten Weingeists angefertigt, und das Recept lautet nun folgendermassen:

Nimm 50 Grains schwefels. Jodchinin.
„ 2 flüss. Unzen Holzessigsäure,
„ 2 „ „ des erwähnten normalen Weingeists,
„ 50 Tropfen der alkoholischen Jodlösung,

löse das schwefelsaure Chinin in der mit Weingeist vermischten Holzessigsäure, erwärme die Lösung bis 54,5° C. und füge dann unmittelbar die Jodlösung tropfenweise unter zeitweiligem Umrühren hinzu. Diese Verhältnisse ertheilen der Mutterlauge nach der Krystallisation bei 10° C. ein spec. Gew. von 0,986, welches gerade der Krystallbildung äusserst günstig zu sein scheint, denn es bilden sich dabei die sehr breiten und dünnen Tafeln, die auf der Flüssigkeit schwimmen und völlig frei von zwischengelagerten und anhängenden Platten sind.

Es ist nöthig, die Operation in einer weithalsigen Florentiner Flasche oder Kolben vorzunehmen und Sorge zu tragen, dass kurze Zeit nach dem Zusatz des Jods so lange die höhere Temperatur beibehalten wird, bis die Flüssigkeit klar, dunkel-madeirafarbig geworden und sie dann zur Krystallisation unter folgenden Bedingungen bei Seite zu setzen:

1) Das Zimmer muss ziemlich gleich in der Temperatur sich bleiben, zwischen $7^1/_2$—10^0 C., da geringe Temperaturveränderungen durch die dabei entstehenden Strömungen in der Flüssigkeit den Parallelismus der Krystalle zerstören, eine Temperatur von 15^0 C. aber bewirkt schon eine Lösung der dünnen Tafeln.

2) Die Flüssigkeit muss während des Krystallisirens vollkommen ruhig bleiben, auch die gewöhnlichen Vibrationen des Zimmers sind zu vermeiden und dies erreicht man nach J. Thwaites am besten, wenn die Flasche mit ihrem Hals an eine Schnur gehängt wird, die an einer andern Schnur befestigt ist, welche von einer Wand zur andern quer durchs Zimmer geht. Ich hatte gewöhnlich die Flasche auf die möglichst feste Unterlage, eine Mauer, einen Pfeiler oder Tisch in ein Kissen von Federn, Baumwolle oder Werg eingebettet.

3) Die Oberfläche der Flüssigkeit darf nicht zu schneller Verdampfung Preis gegeben werden, darum ist eine Flasche oder ein Kolben dienlicher als eine Abdampfschale.

4) Eben so zweckmässig ist es, eine im Vergleich mit der Tiefe der Flüssigkeit sehr breite Oberfläche zu haben, damit die breiten, oben sich bildenden Tafeln daselbst schwimmend bleiben, bis man sie wegnimmt, und je grösser die Oberfläche, um so zahlreicher die Tafeln.

5) Diese breiten Tafeln bilden sich nicht immer und wenn man nach 6 Stunden keine bemerkt, so müssen die auf dem Boden des Gefässes befindlichen Krystalle in der Wärme gelöst werden und dann fügt man noch ein Paar Tropfen Spiritus und einige Tropfen der Jodlösung hinzu.

6) Vorausgesetzt, es habe sich eine Parthie der breiten schwimmenden Tafeln gebildet, so lässt man sie 12—24 Stunden ruhig gewähren, damit sie ihre Flächen vergrös-

sern, alle Höhlungen ausfüllen und eine hinreichende Dicke erhalten, denn wenn sie zu dünn sind, so halten sie die rothen oder purpurvioletten Strahlen nicht zurück, wie Haidinger sehr schön gezeigt hat (Poggend. Ann. Juni 1853). Lässt man aber die Krystalle zu lange in der Mutterlauge, so läuft man Gefahr, sie zerflossen oder ganz aufgelöst zu sehen.

Ist der Gegenstand der heissen Wünsche erreicht, so gilt es nun, seine Beute zu sichern, und dazu gehört ziemliche Sorgfalt, etwas Geduld und eine sichere Hand. Zunächst stellt man so nahe als möglich an den Stand des Krystallisationsgefässes einen Tisch, der folgende Gegenstände enthält:

1) Einen Topf oder kleinen Mörser, um der Flasche als Untersatz zu dienen;

2) einen Vorrath ganz reiner runder Glasplatten, klein genug, um durch den Hals der Flasche leicht sich einführen zu lassen;

3) einen Glasstab, der nöthigenfalls bis auf den Boden der Flasche reicht;

4) etwas Marineleim oder Siegellack;

5) eine Spirituslampe nebst Docht;

6) eine Quantität Streifen aus Fliesspapier von ungefähr 1 Zoll Breite und 2 Zoll Länge, auch zusammengefaltete Stücken desselben, als Unterlage zu gebrauchen.

Nun schneidet man möglichst vorsichtig den senkrechten Faden, an welchem die Flasche hängt, durch, indem man sie an dem übrigen sitzenbleibenden Theil des Fadens fest hält; sie wird dann leicht schwingen und man bringt sie sanft auf den Untersatz. Hierauf befestigt man mittelst des Leims oder Siegellacks eine der runden Glasplatten an den Glasstab, fährt damit flach durch den Hals der Flasche, indem man diese ein wenig neigt, und fischt die breitesten Krystalltafeln heraus.

Ist diese Operation sauber vollbracht, so sieht man die Glasplatte mit einer gleichmässig gefärbten dünnen Haut bedeckt, erscheinen etwa schwarze Flecken, so rühren diese von sich kreuzenden Krystallen auf oder unter der Glasplatte her. Letztere muss man mit Fliesspapier weg-

nehmen, die andern schwimmen bisweilen ab, wenn man die Ecke der Glasplatte senkrecht in die Höhe hebt, manchmal kann man sie auch unter den breiteren Krystallen mittelst Fliesspapier wegziehen. Darauf wird die Platte sorgfältigst getrocknet, indem man alle Flüssigkeit durch Löschpapier aufsaugen lässt, *ohne die Krystallfläche zu berühren*. Dann trocknet man die Krystalle in einem kühlen Raum (von 5—10° C.)

Zu Zeiten ist es nöthig, sie aufzuschwemmen, oder einen Augenblick in kaltes destillirtes Wasser einzutauchen, das etwas Jod enthält. Dadurch wird zweierlei erreicht, 1) wird alle Mutterlauge entfernt, 2) wird die nachmalige Bildung von schwefelsaurem Chinin verhütet, welches die vollkommene Polarisation der neuen Turmaline beeinträchtigen würde, da jeder solcher zwischen den Platten eingelagerter Krystall schwefelsauren Chinins depolarisirend wirkt. Das Jod verhütet auch die Lösung des neuen Krystalls in Wasser. Nachmals trocknet man sie wieder mit Wasser und an der Luft und stellt sie unter ein umgestürztes Glas, unter welchem ein Uhrglas mit ein Paar Tropfen Jodtinctur sich befindet. Dadurch erhält das Feld eine entschieden dunkle Färbung, und war der Krystall vorher nicht ganz undurchlässig für rothes oder violettes Licht, so wird er es nun vollständig. Diese Jodirung darf jedoch nicht zu lange fortgesetzt werden (die Zeitdauer hängt ab von der Temperatur des Zimmers und ist ungefähr 3 Stunden bei 10° C.), sonst werden die Krystalle goldgelb nnd verhindern einerseits bei paralleler Stellung die genaue Prüfung des Objects, andererseits lassen sie gelbe Strahlen durch und das complementäre Verhalten des Körpers zu den oberflächlichen Farben scheint verloren gegangen zu sein — eine in der That bemerkenswerthe Erscheinung.

Am besten wird der Jodirungsprocess so geleitet, dass die Krystalle so viel Jod bekommen, als nöthig ist, um ihnen genau das Complement des Gelb mitzutheilen, damit die rothen und blauen Strahlen der purpurnen „Körperfarbe“ neutralisirt werden. Diese Strahlen werden nun durch die Platten absorbirt wie durch gelbes Glas. Kommt

zu viel Jod hinzu, so lassen die parallel gestellten Krystalle leicht ein intensives Gelb durch und die Platte wird beschädigt und brüchig, sie zerbricht meistens nachher bei der Befestigung, selbst wenn sie vorher einige Zeit der Luft ausgesetzt war, denn dabei verflüchtigt sich das überschüssige Jod wieder, zum Beweis, dass keine chemische Verbindung stattgefunden.

Die so angefertigten künstlichen Turmaline werden schliesslich mit einem dünnen Deckplättchen von Glas mit dazwischen gestrichenem Firniss von starkem Lichtbrechungsvermögen überdeckt. Am besten dient ätherische Lösung von Canadabalsam, die mit Jod für gewöhnliche Temperatur gesättigt ist, damit sie nicht Jod aus den Krystallen auflöse. Man giebt einen kleinen Tropfen davon auf die grössere runde ebene Glasplatte, kehrt diese in die Höhe, bringt den Krystall darauf und presst vorsichtig die beiden Platten fest zusammen. Aller aussen und nebenbefindliche Balsam wird abgewischt und die farbige Platte an der Luft getrocknet. Dann kann sie als Turmalin gebraucht werden."

Der Verf. fügt noch hinzu, dass er oft in einer Stunde ein Dutzend solcher guter Turmaline gefangen und aufgekittet habe, dass sie bald von den Optikern werden zu billigern Preisen als die natürlichen Turmaline verkauft werden und dass der Lichtverlust bei ihnen weit geringer sei als bei irgend einem unserer bekannten Polarisationsapparate.

XV.

Ueber die Entdeckung des Chinins und Chinidins im Urin.

Von

W. Bird Herapath.

(Philos. Magaz. Vol. VI, p. 171.)

Da die Entdeckung sehr geringer Mengen der Alkaloide im Harn solcher Kranken, welche deren Salze ge-

niessen, äusserst schwierig ist mittelst der gewöhnlichen Reagentien, so hat der Verf. die polarisirende Eigenschaft des schwefelsauren Jodchinins (s. d. vorstehende Abhndlg.) dazu benutzt, und damit noch $^1/_{100000}$ Grain nachzuweisen vermocht. Bei seinen Untersuchungen des Urins fand er nun auch, dass Chinidin unverändert durch die Nieren hindurchgeht.

Ein Kranker, welcher in 24 Stunden 40 Grains schwefelsaures Chinin bekommen hatte, liess einen grünlichgelben sauren Harn, der einen Absatz von Harnsäure und harnsaurem Ammoniak lieferte, letzteres löste sich bei Zusatz von Ammoniak und dafür schied sich nun das Tripelphosphat von Magnesia-Ammoniak aus.

Eine halbe Pinte dieses Urins mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt, dann mit Aether geschüttelt, hinterliess beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Wasserbade 0,79 Grain Extract. Das über der Urinschicht zurückgebliebene Magma von Phosphaten und etwa anhängenden Alkaloiden wurde in einer Porzellanschale bei 100° verdampft und der Rückstand mit Aether erschöpft; der Aether hinterliess 0,61 Extract. Es wurden aus 8 Maass-Unzen Urin 1,4 Grain Alkaloid erhalten. Ob dieses Chinin oder Chinidin war, wurde folgendermassen ausgemittelt:

Von einem Gemisch von 3 Drachmen reiner Essigsäure mit 1 Maass-Drachme rectific. Weingeists, welcher 6 Tropfen verdünnte Schwefelsäure enthielt, wurde 1 Tropfen auf eine Glasplatte gebracht und nur eine Spur des Alkaloids zugesetzt. Nachdem sich dieses gelöst, wurde ein sehr kleiner Tropfen Jodtinctur, an der Spitze eines Glasstabs, zugelassen, und sogleich färbte sich die Masse zimmtfarben, es entstand ein kleiner runder Fleck der Jodverbindung und als der Alkohol wieder darüber floss, zeigten sich allmählich die schönen Rosetten des schwefelsauren Jodchinins. Bringt man diese ins Gesichtsfeld des Mikroskops mit einem Gypsblättchen und darunter einen Turmalin, so nehmen die Krystalle sogleich die beiden Complementärfarben des Gypses an. Alle auf der Ebene des Turmalins rechtwinkligen Krystalle bringen

dieselbe Farbe hervor, wie ein Turmalinanalysator unter gleicher Stellung hervorbringen würde, während die unter 90° zu ihnen geneigten die Complementärfarben hervorrufen. Mit einem Worte, diese Krystalle zeigen dasselbe Verhalten, wie der Verf. in dem oben citirten Aufsatz angegeben.

Um nun das Chinidin zu entdecken, verdampft man einen Tropfen der sauren Lösung und prüft die krystallinische Masse mittelst zweier Turmaline, rechtwinklig gekreuzt, und ohne Gypsblatt. Man sieht dann runde weisse Scheiben mit einem scharf umgränzten schwarzen Kreuz, wenn Chinidin anwesend ist. (Im Chinin der Hospitäler findet es sich regelmässig bis zu 50 p. C. oder 20 p. C.) Wendet man hier nun ein Gypsblättchen an, so verschwindet das schwarze Kreuz und wird durch eines ersetzt, welches zwei Farben hat, ein Kreuz mit rothen und grünen Franzen, wenn nämlich das Roth gebende Gypsblättchen angewendet wurde.

Keines der Alkaloide mit Schwefelsäure und Jod behandelt, zeigt das Verhalten wie das Chinin und daher ist die obige Probe sehr scharf, sie ist specifisch für Chinin.

Von den 40 Grains Chinin wurden in 24 Stunden höchstens 11 Gran durch den Urin entleert, und somit verschwanden 30 Grains im Körper. Sind diese zerstört, oder durch andere Secretionsorgane weggegangen?

XVI.

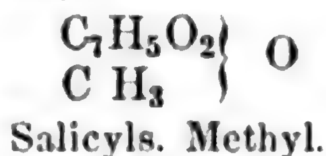
Untersuchungen über neue Salicylverbindungen.

Von

Ch. Gerhardt.

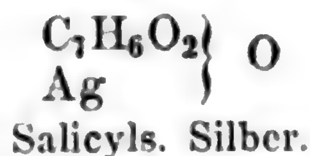
Die Chemiker wissen, dass die Salicylsäureäther, deren Kenntniss man Herrn Cahours verdankt, eine eigenthüm-

liche Anomalie in der Geschichte dieser Art von Verbindungen darbieten. Es haben nämlich diese Aether, obwohl sie den neutralen Salicylaten entsprechen, die Eigenschaft, sich mit den Basen zu verbinden und vollkommen bestimmte Metallsalze zu bilden. So zeigt das salicylsaure Methyl (Gaultheriaöl) eine der des salicylsauren Silbers entsprechende Zusammensetzung:*)



$\left.\begin{matrix} C_7H_5O_2 \\ C\,H_3 \end{matrix}\right\} O$

Salicyls. Methyl.



$\left.\begin{matrix} C_7H_6O_2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O$

Salicyls. Silber.

und doch verbindet sich das salicylsaure Methyl mit Kali, Natron, Baryt u. s. w. Dasselbe gilt vom salicylsauren Aethyloxyd. Diese beiden Aether verhalten sich wie wahre Säuren.

Eine zweite Anomalie ist die folgende. Wenn man einen gewöhnlichen Aether mit Chlor oder Brom behandelt, so besteht die erste Wirkung dieser Agentien immer darin, dass sie Substitutionen in den Elementen des Aethyls oder Methyls bewirken und gechlorte oder gebromte Produkte erzeugen, welche von den Alkalien nicht mehr in Alkohol oder Holzgeist umgewandelt werden, sondern, wie Malaguti gezeigt hat, mit denselben Essigsäure oder Ameisensäure bilden. Die Salicyläther verhalten sich ganz abweichend. Wenn Chlor und Brom auf dieselben wirken, so greifen sie sogleich die Salicylelemente an und geben die Aether der Chlorsalicylsäure, Bromsalicylsäure u. s. w.

Da dieses verschiedene Verhalten offenbar von einer Verschiedenheit in der Molekular-Constitution abhängt, so wurde ich darauf geleitet, die Salicyläther, mit Anwendung meiner neuen Theorie auf dieselben, zu betrachten nicht als ein Molekul Wasser,**) von dessen zwei Atomen Wasserstoff, das eine durch Salicyl und das andere durch Aethyl oder Methyl ersetzt ist, sondern als ein Molekul Wasser, in

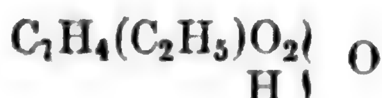
*) In den Formeln ist die eigenthümliche Bezeichnungsweise des Verf. beibehalten, indem sie die Ansichten desselben klarer ausdrückt. C und O müssen verdoppelt, H aber beibehalten werden, um die gewöhnliche Bezeichnungsweise zu erhalten. D. Red.

**) H_2O.

welchem blos 1 Atom Wasserstoff ersetzt ist durch die Gruppe Methylsalicyl oder Aethylsalicyl, d. h. durch Salicyl, welches selbst schon Methyl oder Aethyl für Wasserstoff substituirt enthält.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Methylsalicylhydrat.



$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(C_2H_5)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Das salicylsaure Methyl wird so das Hydrat des Methylsalicyls oder das Oxyd des Wasserstoffs und Methylsalicyls, das salicylsaure Aethyl wird das Hydrat des Aethylsalicyls oder das Oxyd des Wasserstoffs und Aethylsalicyls. —

Hieraus ergiebt sich natürlich, dass z. B. die Verbindung des salicylsauren Methyls mit Kali das Oxyd des Kalium und des Methylsalicyls repräsentirt:

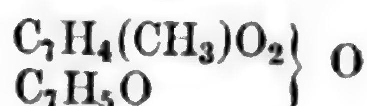
$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O$$

Da nun durch meine Versuche über die wasserfreien Säuren bewiesen ist, dass man den basischen Wasserstoff der Säure oder das Metall der Salze durch die sauerstoffhaltigen Gruppen Benzoyl, Cumyl, Aethyl u. s. w. ersetzen kann, so musste sich eine ähnliche Erscheinung in den Salicyläthern bewirken lassen, wenn meine Ansicht über die Constitution dieser Körper richtig ist.

Der Versuch hat meiner Voraussetzung vollständig entsprochen. Es ist ganz leicht, die Salicyläther zu ätherificiren, so wie man den Alkohol und den Holzgeist ätherificirt. Wenn man z. B. Alkohol oder Holzgeist mit Chlorbenzoyl oder Chlorcumyl zusammenbringt, so erhält man Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und benzoësaures Aethyl, cuminsaures Methyl u. s. w. Behandelt man die Salicyläther mit den nämlichen Chlorüren, so tritt die gleiche Reaction ein, man erhält benzoësaures Aethylsalicyl, cuminsaures Methylsalicyl u. s. w. Mit einem Worte, man kann mit einem Salicyläther und dem Chlorür irgend einer Säure eben so viele Verbindungen erzeugen, als man mittelst eines Alkohols und einem solchen Chlorür erhält.

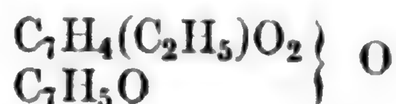
Alle Verbindungen, welche ich auf diese Weise erhalten habe, sind vollkommen krystallisirt.

Das benzoësaure Methylsalicyl



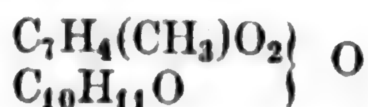
wird erhalten, wenn man Gaultheriaöl in der Wärme mit Chlorbenzoyl behandelt; es krystallisirt in schönen rhombischen Prismen.

Das benzoësaure Aethylsalicyl



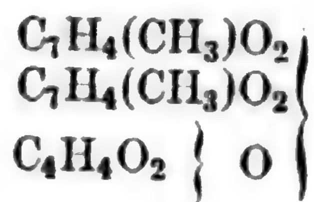
wird auf dieselbe Weise mit salicylsaurem Aethyloxyd erhalten.

Das cuminsaure Methylsalicyl



krystallisirt aus siedendem Alkohol in glänzenden rhombischen Schuppen.

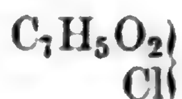
Das bernsteinsaure Methylsalicyl wird mittelst des von mir und Chiozza vor Kurzem (dies. Journ. LIX, 451) beschriebenen Verfahrens dargestellt. Es scheidet sich beim Erkalten der weingeistigen Lösung in grossen rektangulären Tafeln ab, die aus neben einander liegenden, leicht trennbaren Fasern bestehen. Es lässt sich von zwei Molekülen Wasser ableiten, wie die Bernsteinsäure, welche bekanntlich zweibasisch ist



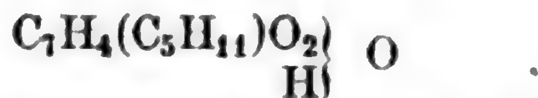
Es würde leicht sein, diese Beispiele zu vervollständigen.

Um das Chlorür des Methylsalicyls hervorzubringen, habe ich auch versucht, das Gaultheriaöl der Einwirkung des Phosphorchlorürs zu unterwerfen, aber bei der eintretenden sehr energischen Reaction spaltet sich die Methyl-

Salicylgruppe und man erhält Chlormethyl, so wie ein neues Chlorür, das Salicylchlorür:


$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$$

Diese Substanz ist nicht mit derjenigen zu verwechseln, welcher Piria den gleichen Namen gegeben hat und welche nach meiner Ansicht das Hydrür des Chlorsalicyls ist. Mein Salicylchlorür ist eine rauchende Flüssigkeit, welche von Wasser zersetzt wird wie die Chlorüre des Siliciums, des Phosphors, des Acetyls u. s. w. in Salzsäure und Salicylsäure. Sie wirkt heftig auf Alkohol nnd Holzgeist und verwandelt diese in Salicyläther und man erhält das salicylsaure Aethyl sogar leichter mittelst Salicylchlorür, als mittelst eines Gemenges von Alkohol, Salicylsäure und Schwefelsäure. Herr Drion, welcher in meinem Laboratorio die Untersuchung der beschriebenen Verbindungen fortsetzt, hat auch mittelst des neuen Salicylchlorürs das salicylsaure Amyl erhalten, welches man bis jetzt mittelst der bekannten Verfahrungsweisen noch nicht darzustellen vermochte. Dieses salicylsaure Amyl verhält sich wie die übrigen salicylsauren Aether, es stellt offenbar das Hydrat des Amylsalicyls dar:


$$\left.\begin{matrix}C_7H_4(C_5H_{11})O_2\\H\end{matrix}\right\}O$$

Behandelt man es mit Benzoylchlorid, so giebt es das benzoësaure Amylsalicyl:

$$\left.\begin{matrix}C_7H_4(C_5H_{11})O_2\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}O$$

Dieser Körper krystallisirt in prächtigen Nadeln.

Die vorstehenden Resultate sind vollkommen übereinstimmend mit den theoretischen Ansichten, welche ich in meiner letzten Abhandlung entwickelt habe.

XVII.
Einwirkung der Kohlensäure auf Chinin und Cinchonin.

Von

Langlois.

(*Compt. rend.* Nov. 1853. pag. 727.)

Bringt man frisch gefälltes Chinin und Cinchonin mi Wasser zusammen und leitet in dasselbe einen Strom Koh lensäure, so wird bei fortgesetzter Einwirkung sowohl da Chinin als das Cinchonin gelöst, ersteres jedoch leichte als letzteres. Beide Lösungen geben an der Luft eine Theil ihrer Kohlensäure ab, wobei die eine Krystalle vo kohlensaurem Chinin, die andere aber nur Cinchonin aus scheidet. Das kohlensaure Chinin erhält man sehr leich auf folgende Weise krystallisirt: Man löst 10 Grm. schwe felsaures Chinin in destillirtem Wasser, dem man einig Tropfen Schwefelsäure zugefügt hat, und versetzt die Lö sung mit Ammoniak, wodurch das Chinin gefällt wird dasselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, und noch feucht i 1 Liter Wasser eingerührt. Die milchige Flüssigkeit wir in ein Fussglas gebracht und ein Strom gut gewaschene Kohlensäure hineingeleitet. In weniger als einer Stund ist das Chinin vollständig gelöst, die Flüssigkeit behäl obgleich sie mit Kohlensäure übersättigt ist, immer noc eine alkalische Reaction.

Das Chinin verbindet sich direct mit der Kohlensäure ohne sich zu lösen, wenn man eine zu geringe Meng Wasser hinzufügt; beobachtet man jedoch das angegeben Verhältniss, so erhält man eine vollständig klare Lösung welche, kurze Zeit der Luft ausgesetzt, Krystalle von koh lensaurem Chinin liefert. Dieselben wachsen 20 bis 2 Stunden lang; nach dieser Zeit vermehren sie sich nich mehr, obgleich die Flüssigkeit noch einen Theil des Salze aufgelöst enthält. Bei freiwilliger Verdunstung scheide sich nur Chinin ab; dasselbe wird durch Ammoniak, Kal

und Natron, welche die Kohlensäure sättigen, sogleich gefällt. Kalkwasser verhält sich ebenso, nur entsteht sogleich ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk.

Die Lösung des kohlensauren Chinins liefert also anfangs Krystalle dieses Salzes, später aber zersetzt sich die Verbindung in Chinin und Kohlensäure. Eine Lösung von kohlensaurem Cinchonin verhält sich ganz analog, es setzen sich jedoch nie Krystalle aus derselben ab, weil sich das Salz nur in geringer Menge bildet; dies Letztere hat ohne Zweifel darin seinen Grund, dass die Löslichkeit des Cinchonins in Wasser durch die Einwirkung der Kohlensäure sehr wenig vermehrt wird.

Die Krystalle des kohlensauren Chinins sind nadelförmig und durchscheinend, verwittern leicht an der Luft, sind löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, und bläuen geröthetes Lakmuspapier. Bringt man sie mit Säuren zusammen, so entsteht ein heftiges Aufbrausen. Bei 110° zersetzen sie sich, indem Kohlensäure entweicht und Chinin unverändert zurückbleibt; letzteres schmilzt, wenn die Temperatur bis 170° erhöht wird. Die Zersetzbarkeit des Salzes bei nicht sehr hoher Temperatur giebt ein bequemes Mittel, dasselbe zu analysiren. Es wird genügen, von mehreren ausgeführten Analysen eine einzige hier anzugeben.

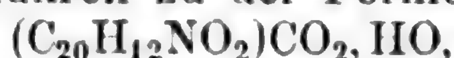
In eine 12 bis 15 Centimeter lange, an einem Ende geschlossene Glasröhre von bekanntem Gewicht wurden 0,399 Grm. kohlensaures Chinin gebracht. Dieselbe wurde mittelst eines mit Caoutchouc überzogenen Korkes mit einer gebogenen Röhre in Verbindung gesetzt, welche unter eine durch Quecksilber gesperrte graduirte Glasglocke mündete. Das Ende dieser Röhre ragte über der Oberfläche des Metalls hervor und gelangte bis in den leeren Theil der Glocke, in dem sich die Kohlensäure ansammeln musste. Die geschlossene Röhre, in welcher sich das Salz befand, wurde im Oelbade erhitzt, in welchem zugleich ein Thermometer eingetaucht war. Bei 110° zersetzte sich das Salz, indem es Kohlensäure entwickelte, ohne jedoch eine merkliche Veränderung seiner physikalischen Eigenschaften wahrnehmen zu lassen. Die angewendeten 0,399 Grm. des Salzes gaben bei 0° und 760 Mm. Druck 21,36 C. C.

Kohlensäure, entsprechend 0,0422 Grm. Die Kohlensäureentwicklung hörte lange, bevor das Thermometer bis 170° stieg, auf; bei dieser Temperatur schmolz das Chinin und gab das Wasser, das es einschloss, vollständig ab. Mittelst etwas Löschpapier wurde die den Wänden anhaftende Feuchtigkeit leicht entfernt. Da nun das Gewicht der leeren Röhre bekannt war, wurde durch abermalige Wägung das Gewicht des Chinins gefunden, das in ihr enthalten war; dasselbe betrug 0,321 Grm. Man hat sonach den Gehalt an Kohlensäure und an Chinin; der des Wassers berechnet sich aus dem Verlust.

0,399 Grm. kohlensaures Chinin gaben:

0,3210	Grm.	Chinin,
0,0422	„	Kohlensäure,
0,0358	„	Wasser.

Diese Zahlen führen zu der Formel:



$$(C_{20}H_{12}NO_2)CO_2, HO,$$

denn man hat in Procenten ausgedrückt:

	Berechnet.	Gefunden.
Chinin	80,21	80,45
Kohlensäure	10,88	10,58
Wasser	8,91	8,97

Sechs Analysen gaben ähnliche Resultate.

Da das Salz neutral ist, so giebt seine Zusammensetzung die Aequivalentzahl des Chinins, entsprechend der von Liebig angenommenen Zahl.

Die Zersetzbarkeit des kohlensauren Chinins bei wenig hoher Temperatur bestätigt aufs Neue, dass dieses Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft, also durch Behandlung einer Lösung eines Chininsalzes mit kohlensaurem Alkali, nicht erhalten werden kann. Der sich bildende Niederschlag besteht nur aus Chinin, welches auch nach längerem Auswaschen eine mehr oder weniger grosse Menge des angewendeten Carbonats enthält; und dieses letztere ist es, welches bei der Behandlung mit Säuren ein Aufbrausen veranlasst; schmilzt man aber den Niederschlag in einer Glasröhre, so entweicht keine Spur Kohlensäure.

Das oben vom Chinin Gesagte, gilt auch von dem Cinchonin und vielleicht von allen andern vegetabilischen Basen.

XVIII.
Ueber die in einigen Pilzen enthaltenen Säuren.

Von

Dessaignes.

(*Compt. rend.* Novbr. 1853, p. 782.)

Braconnot hat unter dem Namen Boletsäure (*acide bolétique*) und Schwammsäure (*acide fungique*) zwei in den Pilzen vorkommende Säuren beschrieben. Seit dem Herbste des vergangenen Jahres hatte ich diese Säuren, um sie zu analysiren, dargestellt, und obgleich Bolley die Zusammensetzung der ersteren derselben schon vor mir angegeben hat, halte ich es doch nicht für unnütz, die Resultate, welche ich meinerseits erhalten habe, zu veröffentlichen.

Ich habe die Boletsäure aus *boletus pseudo-igniarius* dargestellt, in welchem sie von Braconnot entdeckt worden ist; doch habe ich sie in geringer Menge auch in andern Pilzen gefunden. Diese Säure ist sehr leicht rein zu erhalten, da sie in Wasser sehr wenig löslich ist; die vergleichende Untersuchung derselben zeigte, dass sie mit der Fumarsäure identisch ist. Die aus dem Silbersalz dargestellte freie Säure gab in der Leere getrocknet bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und Sauerstoff 41,85 p. C. Kohlenstoff und 3,73 Wasserstoff. Die Formel $C_8H_4O_8$, d. i. die der Fumarsäure, verlangt 41,38 Kohlenstoff und 3,45 Wasserstoff. Das bei 100° getrocknete Silbersalz gab beim Glühen 65,01 p. C. Silber, die Formel verlangt 65,45 p. C.

Die aus Pilzen gewonnene saure Flüssigkeit, aus welcher die Boletsäure durch Concentration und Krystallisation entfernt war, wurde mit Ammoniak gesättigt und durch Chlorcalcium gefällt; dadurch wurde eine beträchtliche Menge phosphorsauren Kalks abgeschieden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde erhitzt; es entstand sogleich ein weisser

krystallinischer Niederschlag. Dieses Kalksalz wurde ausgewaschen, eine Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure krystallisirte nicht, sie wurde durch essigsaures Bleioxyd gefällt. Das Bleisalz krystallisirte nicht; durch Kochen mit Wasser wurde eine kleine Menge eines löslichen Bleisalzes ausgezogen; der unlösliche Theil wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit erhielt ich concentrisch gruppirte Prismen, die sich in einigen Tagen in grosse einzelne Krystalle verwandelten; dieselben verbrennen ohne Rückstand und stimmen hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften vollständig mit denen der Citronsäure überein. Das bei 100° getrocknete Silbersalz wurde mit Kupferoxyd verbrannt und das Silber als Chlorsilber bestimmt; ich erhielt 13,96 p. C. Kohlenstoff, 1,21 p. C. Wasserstoff und 62,67 p. C. Silber. Die Formel des citronsauren Silberoxyds $C_{12}H_5O_{14}$, 3Ag verlangt 14,03 p. C. Kohlenstoff, 0,98 p. C. Wasserstoff und 63,15 p. C. Silber.

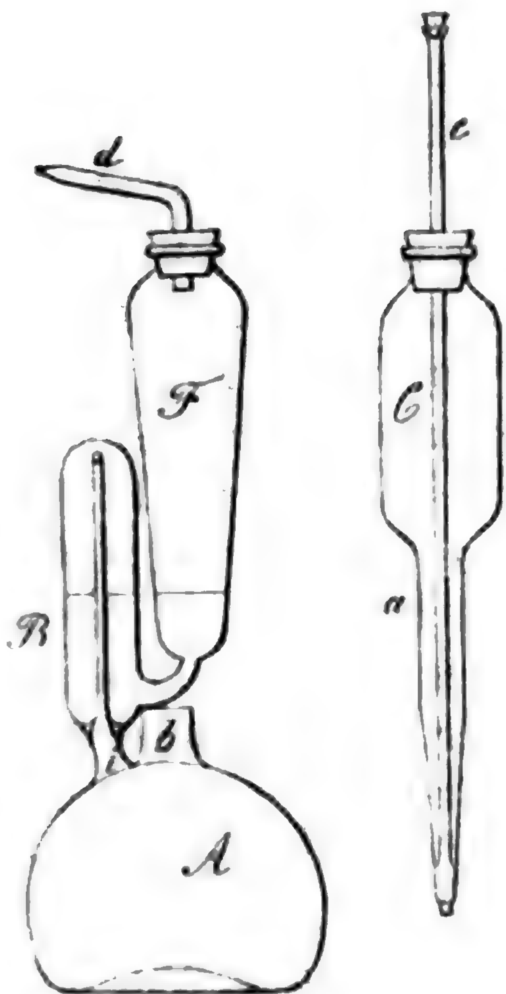
Die Flüssigkeit, aus welcher beim Erwärmen der citronsaure Kalk gefällt worden war, wurde mit Bleizucker und dann mit Bleiessig behandelt, um die Schwammsäure (*ac. fungique*) abzuscheiden. Das Bleisalz wurde in die Wärme gestellt und krystallisirte in grosser Menge. Durch Decantation trennte ich die Krystalle von einem leichteren nicht krystallinischen Pulver, und aus den so gereinigten Krystallen schied ich durch Schwefelwasserstoff eine noch gefärbte, nicht krystallisirende Säure ab, die ich bis zur halben Sättigung mit Ammoniak versetzte; ich erhielt ein Salz, das in der Form des sauren äpfelsauren Ammoniaks krystallisirte und das durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnte. Essigsaures Bleioxyd fällte aus der wässrigen Lösung dieses reinen Salzes ein Bleisalz, welches vollständig krystallisirte, und aus dem ich durch Schwefelwasserstoff eine farblose, in der Leere verworren krystallisirende, zerfliessliche Säure abschied. Diese Säure besass alle Eigenschaften der Aepfelsäure. Bei längerem Erhitzen in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre verwandelte sie sich in Fumarsäure. Mit Kalk fast neutralisirt und zum Kochen erhitzt liess sie ein pulveriges

Kalksalz fallen, welches in verdünnter Salpetersäure gelöst Krystalle von der Form des zweifach-äpfelsauren Kalkes gab. Das saure Ammoniaksalz lieferte beim Erhitzen bis 180° die schwer lösliche Substanz, die man unter gleichen Umständen aus dem sauren äpfelsauren Ammoniak erhält. Die Analyse des bei 100° getrockneten Silbersalzes gab 13,59 p. C. Kohlenstoff, 1,58 p. C. Wasserstoff und 62,13 p. C. Silber; die Formel des äpfelsauren Silberoxyds $C_8H_4O_{10}$, 2Ag verlangt 13,79 p. C. Kohlenstoff, 1,15 p. C. Wasserstoff und 62,07 p. C. Silber.

Die Schwammsäure scheint sonach nur ein Gemenge von Aepfelsäure mit Citronsäure und Phosphorsäure zu sein.

XIX.

Modification des Kohlensäureapparates Bd. LX, pag. 34.



Eine sehr zweckmässige Aenderung des Apparats zur Bestimmung der Kohlensäure, den ich Bd. LX, pag. 34 beschrieben habe, scheint mir die hier in 1/3 der natürlichen Grösse abgebildete zu sein, die Herr Geissler in Berlin neuerdings in Anwendung gebracht.

Vergleicht man diesen mit der Abbildung auf pag. 35, Bd. LX, so sieht man, dass das Gefäss mit Schwefelsäure *B*, welches die Trocknung der entweichenden Kohlensäure bewerkstelligen soll, aus zwei mit einander communicirenden

Theilen *B* und *F* besteht, von welchen je nach verändertem Druck im Innern des geschlossenen Apparats bald der eine, bald der andere die ganze Schwefelsäure aufzunehmen im Stande ist.

Die Anordnung des zur Aufnahme der Salzsäure bestimmten Gefässes *C*, welches ungefähr bei *a* in den Hals *b* des Gefässes *A* eingesmirgelt ist, unterscheidet sich von der des frühern Apparats nur ein wenig in der Gestalt.

Der ganze Apparat, wenn *C* in *A* luftdicht eingesetzt ist, und durch Lüftung der Stopfröhre *c* Salzsäure in *A* einfliesst und Kohlensäureentwicklung entsteht, bietet nun den Vortheil dar, dass die Röhre *c* während der ganzen Dauer des Versuchs durch einen Kork verschlossen bleiben kann, ohne dass man bei etwaigem Temperaturwechsel ein Zurücksteigen der Schwefelsäure aus *B* nach *A*, oder bei heftiger Einwirkung der Salzsäure auf die kohlensaure Verbindung ein Heraustreiben von Flüssigkeit durch Gas aus *c* zu fürchten hat. Tritt eine Verminderung des Gasdrucks in *A* ein, so dringt Luft durch das Rohr *d* in *F* und durch die Schwefelsäure in *F* und *B* und das Rohr *i* nach *A* hinein. Die einzige Vorsicht, welche bei Handhabung dieses Apparats zu nehmen ist, betrifft die Abmessung des richtigen Volums der concentrirten Schwefelsäure, welche für den Fall eines schnellen Eindringens von Luft durch *F* nach *i* niemals einen so hohen Stand in *B* einnehmen darf, dass Tropfen derselben in die Röhre *i* mit eindringen können. Endlich bietet auch dieser Apparat noch eine grössere Leichtigkeit dar, die quantitative Ermittlung der entweichenden Kohlensäure möglichst scharf anzustellen, indem man die, wenn auch unbedeutenden, Fehler vermeiden kann, welche durch den Wassergehalt der eindringenden Luft verursacht werden können. Es bedarf nämlich nur der Verbindung eines kleinen Chlorcalciumrohres mit *d*, welches während der ganzen Dauer des Versuchs befestigt bleiben kann. Nach beendigter Kohlensäureentwicklung kann dann das Chlorcalciumrohr mit der ihres Pfropfes entledigten Röhre *c* verknüpft werden und man saugt unmittelbar an *d* Luft durch den Apparat.

W.

XX.
Ueber die Analyse des Gusseisens.

Von
Campbell Morfit und **James C. Booth.**

(Chem. Gaz. Octbr. 1853. No. 264, pag. 388 und No. 265, pag. 411.)

(Schluss von Bd. LXI, pag. 30.)

Um das Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium, Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Aluminium, Kupfer und den Phosphor zu bestimmen, werden 5 Grm. des abgemeisselten Gusseisens in einem Becherglas (von 8 Unzen Inhalt) mit rauchender Salpetersäure übergossen. Die kühl gestellte Masse versetzt man nach 12 Stunden mit reiner Salpetersäure und erwärmt sie bis ungefähr 100°. Ist Alles bis auf einige unlösliche Flocken gelöst, so entfernt man die Deckplatte und lässt zur Trockne dampfen. Dann löst man in starker Salzsäure auf, verdünnt die Lösung und filtrirt. Auf dem Filter bleibt ein Rückstand (*a*), der Zinn und Titan enthält. Das Filtrat wird auf die übrigen oben angeführten Metalle folgendermaassen untersucht:

Zuerst wird kohlensäurefreies Ammoniak zugesetzt, um Thonerde und die Oxyde des Chroms, Mangans und Eisens in Verbindung mit Phosphorsäure zu fällen. Gelöst bleiben die andern Salze und ein Antheil Manganoxydulsalz, ebenso Magnesia; ist aber Eisen in grossem Ueberschuss vorhanden, so fällt alles Mangan mit nieder. Man filtrirt schnell ab, wäscht mit heissem Wasser und legt den Niederschlag auf dem Filter (*b*) bei Seite. Das durch Abdampfen concentrirte Filtrat wird mit seinem doppelten Volum Alkohol vermischt und durch einige Tropfen Schwefelsäure von seinem Kalkgehalt befreit.

Das Filtrat vom schwefelsauren Kalk wird zur Trockne gebracht, um die Ammoniaksalze durch Glühen zu verjagen. Die geglühte Masse löst man wieder in Wasser, theilt sie in zwei gleiche Theile und bestimmt den einen zur Fällung durch Chlorbaryum, um aus dem erhaltenen

schwefelsauren Baryt auf den Gehalt der Lösung an schwefelsauren Salzen zu schliessen, und darnach das Kupfer zu fällen; den andern zur Bestimmung der Magnesia und Alkalien. Ist der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und aus dem Filtrat das überschüssige Chlorbaryum durch Schwefelsäure wieder entfernt, so fällt man durch Schwefelwasserstoff das Kupfer und zieht es aus dem Gemenge mit schwefelsaurem Baryt durch Königswasser aus, um es auf die gewöhnliche Art mit Kali zu fällen. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Lösung wird durch Schwefelammonium auf Nickel und Kobalt geprüft, gewöhnlich fanden sich aber von diesen Metallen nur Spuren vor.

Wenn aus der zweiten Portion schwefelsaurer Lösung die Magnesia als phosphorsaures Ammoniakdoppelsalz gefällt ist, berechnet man aus dem Gehalt der Schwefelsäure, S, der schwefelsauren Magnesia und der gesammten Sulphate das Gewicht der Alkalien β, aus welchem sich durch die Formel $2{,}9136\ \beta - 2{,}258\ S$ das Gewicht des Kali ergiebt, das Uebrige ist Natron.

Der Inhalt des Filters (*b*) wird in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Ammoniak neutralisirt, mit Schwefelammonium gefällt und darauf sogleich mit zwei flüssigen Drachmen Kalilösung von 1,3 spec. Gew. versetzt. Nach erfolgtem Absetzen wird die klare überstehende Lösung abgegossen, der Rückstand noch einmal mit 6 Drachmen derselben Kalilösung erwärmt, dann verdünnt, abfiltrirt und mit Schwefelammonium ausgewaschen.

Die Schwefelmetalle des Eisens und Mangans werden in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und wieder in Salzsäure gelöst; das Eisenoxyd durch kohlensauren Baryt ausgefällt und aus dem mit Schwefelsäure behandelten Filtrat das Mangan durch kohlensaures Natron. Es wird geglüht und als $\dot{Mn}\dddot{Mn}$ bestimmt. Eisenoxyd und kohlensaurer Baryt werden in Salzsäure gelöst, Baryt durch Schwefelsäure entfernt und Eisenoxyd nachher durch Ammoniak niedergeschlagen. Die Erfahrung bewies, dass auf diese Art Mangan und Eisen sich genau trennen liessen,

wenn man die Lösung 12 Stunden mit dem kohlensauren Baryt hatte stehen lassen.

Die Kalilösung, welche phosphorsaure Thonerde und phosphorsaure Alkalien enthielt, wurde mit Salpetersäure erwärmt, um überschüssigen Schwefelwasserstoff zu zerstören, dann mit Ammoniak phosphorsaure Thonerde gefällt und im Filtrat die Phosphorsäure durch eine gewogene Menge Eisendraht nach Berthier's Methode. Die phosphorsaure Thonerde wurde auf die gewöhnliche Weise in Salzsäure gelöst, und durch Weinsäure, Ammoniak und Magnesiasalz die Phosphorsäure ausgefällt, wornach die Flüssigkeit zur Trockne gedampft, der Rückstand geglüht, dann mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen und aus der wässrigen Lösung desselben die Thonerde durch Ammoniak abgeschieden wurde.

Das Eisenoxyd, welches noch Phosphorsäure und Thonerde enthielt, wurde in dem einen Versuch in Salzsäure gelöst, mit kohlensaurem Natron übersättigt und die zur Trockne gebrachte Masse in einem Platintiegel mit 2 Th. Kieselsäure und 6 Th. Soda auf je 1 Th. Phosphat geschmolzen (nach Berzelius), das Geschmolzene mit Wasser ausgekocht und die Lösung des phosphorsauren Natrons von den Silicaten des Eisens und der Thonerde abfiltrirt. Letztere wurden wie gewöhnlich durch Salzsäure zerlegt, die Thonerde vom Eisen mittelst Kali geschieden und aus der salzsauren Lösung durch kohlensaures Ammoniak gefällt, nachdem sie vorher auf bekannte Art von Kieselsäure völlig befreit war.

Aber es war nicht alle Thonerde beim Auskochen des Silicats mit Wasser ungelöst geblieben und daher mit in die Lösung des phosphorsauren und kieselsauren Natrons gegangen, und verunreinigte daher die Phosphorsäure, welche durch Eisen (nach Berthier) gefällt wurde. Daher und weil die zugleich mit ausgeschiedene Kieselsäure nur durch Abdampfen der sauren Lösung zur Trockne wegzuschaffen ist, wobei eine Verflüchtigung von Phosphorsäure unvermeidlich, haben die Verf. jene Methode Berzelius's unanwendbar gefunden und die oben erwähnte mit Wein-

säure etc. beibehalten. Eben so verwerfen sie die Methoden von Fuchs, Ullgren und Reynoso.

Der Rückstand auf dem ersten Filter (*a*) von der Auflösung des Eisens in Salpetersäure, welcher die Kohle, Schlacke, Zinn und Titan enthielt, wurde auf beide letztere Metalle untersucht, da die übrigen Bestandtheile nach einer früher angegebenen Methode schon bestimmt waren. Gewöhnlich fanden sich nur Spuren von Zinn und Titan. Sie wurden durch Schmelzen mit Soda auf Kohle und mit Soda im Tiegel entdeckt, im erstern Fall gab es reducirtes Zinn, im zweiten titansaures Natron, aus welchem sich durch Zusatz von Säure Titansäure ausschied.

Um Arsenik, Antimon und Schwefel im Gusseisen zu ermitteln, nehmen die Verf. 5 Grm. und lösen sie in 1 Unze reiner Salpetersäure unter allmählichem Zusatz von 15 Grm. chlorsauren Kalis auf, dampfen zur Trockne, lösen in Salzsäure wieder auf, filtriren und fällen (nach Reinsch) Arsenik und Antimon durch Kupfer, schaben den Metallniederschlag ab und glühen in einer an beiden Seiten offenen Röhre. Das Sublimat von arseniger Säure wird mit dem abgeschnittenen Theil der Röhre gewogen, in Salzsäure gelöst und durch Rückwägen der Röhre bestimmt. Antimon ist in der Regel nicht vorhanden; man macht die Prüfung darauf zugleich mit der vorläufigen Prüfung im Marsh'schen Apparat, indem die schwarzen Flecken mit unterchlorigsaurem Natron behandelt werden.

Schwefel befindet sich als Schwefelsäure in der salzsauren Lösung und wird durch Chlorbaryum gefällt.

XXI.

Ueber die Trennung einiger Metalloxyde.

Von

Flajolot.

(*Ann. des mines*. 1853, 3te Lief. p. 641.)

Im Laufe des Jahres 1851 sind in der Provinz Algier mehrere Lager von Fahlerz entdeckt worden, in denen sich eine grosse Menge von Varietäten dieses Minerals fand. Ich wollte sie sämmtlich analysiren, allein ich erkannte bald die Unmöglichkeit, das Kupfer vom Zink und Nickel durch Fällen mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung vollständig zu trennen, da immer bedeutende Mengen der letzteren Metalle durch das Schwefelkupfer mit niedergerissen werden. Rivot und Bouquet, die dies ebenfalls erkannten, haben ein Mittel zur Trennung des Kupfers vom Zink angegeben, das jedoch zur Trennung von Nickel nicht anwendbar ist; ich habe daher mittelst anderer bisher in der anorganischen Chemie nicht angewendeter Reagentien jene Metalle zu scheiden gesucht, und zwar bediene ich mich des unterschwefligsauren Natrons und der Jodwasserstoffsäure. Durch letztere trenne ich das Kupfer nicht nur vom Zink, Nickel und Kobalt, sondern auch vom Arsenik und Antimon, so dass durch diese Säure das Kupfer fast aus allen seinen Erzen isolirt erhalten werden kann.

Mittelst des unterschwefligsauren Natrons lässt sich das Kupfer von den aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen aufs Vollständigste abscheiden. Wird die saure Lösung eines Kupfersalzes zum Kochen erhitzt und mit dem genannten Reagens versetzt, so fällt alles Kupfer als Cu_2S, während sich schwefelsaures Natron und eine der Säuren des Schwefels bilden, welche auf dieselbe Menge Sauerstoff wie die Unterschwefelsäure eine grössere Menge Schwefel enthalten. Man verfährt auf folgende Weise:

Es ist gut, wenn die Kupferlösung keine Salzsäure und nur sehr wenig Salpetersäure enthält; sie muss daher mit Schwefelsäure bis zur Entfernung dieser Säuren abgedampft werden; man fügt dann Wasser hinzu, erhält die Lösung im Kochen und versetzt sie mit einer wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht. Setzt sich derselbe zu Boden, und enthält die darüberstehende Flüssigkeit nur suspendirten Schwefel, so ist alles Kupfer ausgefällt. Man filtrirt das Schwefelkupfer ab, wäscht es mit kochendem Wasser aus und verwandelt es auf die gewöhnliche Weise in Kupferoxyd. Das gefällte Schwefelkupfer Cu_2S wäscht sich leicht aus, ohne sich dabei zu oxydiren; es ist daher überflüssig, dem Waschwasser Schwefelwasserstoff zuzufügen.

Die übrigen Metalle bestimmt man nach den gewöhnlichen Methoden in der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit; man muss dieselbe jedoch zuvor mit Salpetersäure kochen, um die durch die Einwirkung des Schwefelalkalis auf das Kupfersalz gebildete geschwefelte Säure zu zerstören. Das käufliche unterschwefligsaure Natron ist für diesen Zweck nicht rein genug; man muss der Lösung desselben ein wenig kohlensaures Natron zufügen und filtriren.

Es wurde gesagt, es sei gut, eine von Salzsäure und Salpetersäure freie Lösung zur Fällung des Kupfers anzuwenden, doch ist das nicht unbedingt nöthig. Setzt man Schwefelsäure hinzu, was stets nothwendig ist, und fällt dann mit unterschwefligsaurem Natron, so muss letzteres bei Anwesenheit der Salzsäure nur in viel grösserer Menge zugesetzt werden, da sich das entstehende Kupferchlorür Cu_2Cl nur schwer und mittelst eines grossen Ueberschusses zersetzen lässt. Salpetersäure und das unterschwefligsaure Natron zersetzen sich in der Wärme gegenseitig mit grosser Heftigkeit und nur nachdem erstere zerstört ist, fällt das Kupfer.

Zur Prüfung des Verfahrens löste ich in Salpetersäure 0,918 Grm. reines Kupfer und 0,392 Zinkoxyd; das Kupfer wurde auf die angegebene Weise als Schwefelkupfer ge-

fällt und dieses in Königswasser gelöst; die Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann mit Ammoniak versetzt und daraus durch Kochen mit Kali das Kupferoxyd gefällt. Das so erhaltene Oxyd ist viel weniger voluminös und leichter auszuwaschen als das aus einer nicht ammoniakalischen Lösung gefällte.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure behandelt und das Zink mit kohlensaurem Natron gefällt. Ich erhielt so, das Aequivalent des Kupfers = 395,6 genommen, 1,137 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,9075 Kupfer und 0,392 Grm. Zinkoxyd.

Ich löste ferner 1,112 Grm. reines Kupfer und 0,514 Grm. Kobalt und Nickeloxyd in Königswasser, fügte Schwefelsäure, die durch ein gleiches Volum Wasser verdünnt war, hinzu und kochte bis zur Verflüchtigung der anderen Säuren, indem ich den Hals des Kolbens neigte, um Verlust durch Spritzen zu vermeiden, übrigens verfuhr ich wie oben und erhielt 1,392 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 1,1118 Kupfer und 0,515 Grm. Kobalt- und Nickeloxyd. Endlich löste ich noch 1,027 Grm. Kupfer mit den Oxyden von Mangan, Eisen, Zink, Kobalt und Nickel in Königswasser auf und erhielt bei dem angegebenen Verfahren 1,286 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 1,0262 Grm. Kupfer.

Diese Resultate beweisen die Genauigkeit der Methode.

Die zweite Methode der Fällung des Kupfers beruht auf der Unlöslichheit des Kupferjodürs in mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuertem Wasser, welches einen Ueberschuss von schwefliger Säure enthält. Jodkalium kann man zur Fällung des Kupfers nicht anwenden, da der geringste Ueberschuss desselben das Kupferjodür wieder auflöst, und auch Jodwasserstoffsäure ist unanwendbar, wenn die Kupferlösung Salpetersäure enthält. Bringt man jedoch zu einer nur schwach sauren Lösung eines schwefelsauren oder salpetersauren Salzes erst eine ziemlich grosse Menge schwefliger Säure und dann Jodwasserstoffsäure, so wird das Kupfer bis auf unwägbare Spuren, welche gelöst bleiben, ausgefällt. Es ist sehr leicht, die Jodwasserstoffsäure zu diesem Zwecke darzu-

stellen; man braucht nur Jod in schwefliger Säure zu lösen; es bilden sich Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure, welche letztere im Laufe der Operation ohne allen Nachtheil ist.

Man verfährt daher auf folgende Weise:

Die kupferhaltige Substanz wird in Salpetersäure*) gelöst und die Lösung zur Entfernung des grössten Theils der überschüssigen Säure abgedampft, mit Wasser verdünnt, und, wenn Antimon zugegen ist, mit Weinsteinsäure versetzt. Bleibt nach längerem Digeriren ein Rückstand, so filtrirt man ihn ab und fügt zum Filtrat schweflige Säure und Lösung von Jod in schwefliger Säure. Letztere ist in geringen Portionen und nur so lange zuzusetzen, als noch ein Niederschlag entsteht, da zu grosser Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure einen, wenn auch nur sehr geringen Theil des gebildeten Kupferjodürs wieder auflösen könnte. Man lässt wenigstens 12 Stunden stehen und filtrirt, wenn einige Tropfen Jodwasserstoffsäure Nichts mehr fällen. Das Auswaschen des Niederschlags muss mit einiger Vorsicht geschehen, da sich das Kupferjodür sehr leicht an dem Filter hinaufzieht, und über den Rand desselben steigt.

Um die Menge des gefällten Kupfers zu bestimmen, könnte man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter sammeln und wägen, wie man es gewöhnlich bei der Bestimmung des Schwefelantimon thut; allein es ist vortheilhafter, das Kupferjodür zu lösen und die Lösung durch Kali zu fällen. Als Lösungsmittel kann man Königswasser nehmen; man verfährt dann wie bei der Lösung des Schwefelkupfers. Auch kann man das Kupferjodür mit Ammoniak digeriren, wobei es sich schnell auflöst; die Lösung oxydirt sich durch Stehen an der Luft in wenigen Stunden, worauf man filtrirt und mit Kali kocht. Besser noch ist es, den Niederschlag mit Wasser in einen Kolben

*) Müsste man Königswasser anwenden, so ist die Salzsäure nach vollendeter Lösung durch Kochen mit Schwefelsäure vollständig zu verjagen; indessen sind fast alle Kupfererze in Salpetersäure löslich. —

zu spülen, das Filtrat hinzuzufügen und einen Strom Chlor in die Flüssigkeit zu leiten. Die Lösung geht rasch vor sich, und die Flüssigkeit enthält Kupferchlorid CuCl, Jod- und Chlorwasserstoffsäure. Man filtrirt und fällt das Kupferoxyd durch Kali.

Zur Prüfung löste ich **1,165** reines Kupfer und **0,452** Zinkoxyd in Salpetersäure. Die Lösung wurde fast zur Trockne verdampft, mit Wasser verdünnt, und auf die angegebene Weise behandelt.

In die vom Kupferjodür abfiltrirte zinkhaltige Flüssigkeit leitete ich Schwefelwasserstoffgas, um zu sehen, ob sie noch Kupfer enthielte; es schied sich eine geringe Menge Schwefel aus, die durch Schwefelkupfer kaum gelblich-grau gefärbt war, ich filtrirte und glühte; der bleibende Rückstand war unwägbar; mittelst einer titrirten Lösung von Schwefelnatrium fand ich, dass er $^2/_5$ eines Milligrm. Kupfer enthielt, eine Spur, die bei allen Analysen vernachlässigt werden kann. Aus dem Kupferjodür wurden erhalten **1,334** Grm. Kupferoxyd, entsprechend **1,164** Grm. Kupfer. Das Zink wurde durch kohlensaures Natron gefällt und ich erhielt genau die Menge des angewendeten Zinkoxyds, nämlich **0,452** Grm.

Ich löste ferner **0,980** Grm. reines Kupfer und **0,501** Grm. Nickeloxyd in Königswasser, fügte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss hinzu, kochte bis zur Verjagung aller Salzsäure und fällte das Kupfer und dann das Nickel. Ich erhielt **1,227** Grm. Kupferoxyd, entsprechend **0,979** Grm. Kupfer und **0,500** Grm. Nickeloxyd. Aus der vom Kupferjodür abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch Schwefelwasserstoff noch $^3/_5$ eines Milligrm. Kupfer gefällt.

Endlich löste ich **1,244** Grm. Kupfer in Salpetersäure und fügte kohlensaures Manganoxyd, salpetersaures Eisenoxyd, Zinkoxyd, schwefelsaures Nickeloxyd, salpetersaures Kobalt, arsenige Säure und metallisches Antimon hinzu. Der Ueberschuss der Säure wurde verdampft, dann Wasser und Weinsteinsäure zugefügt. Nachdem sich Alles gelöst hatte, wurde das Kupfer wie vorher gefällt; ich erhielt **1,557** Grm. Kupferoxyd, entsprechend **1,2428** Grm. Kupfer. Die andern Metalle wurden nicht bestimmt, nur versuchte

ich, Kupfer in ihrer Lösung zu entdecken, konnte aber keine Spur desselben nachweisen. Das Kupferjodür hatte Eisen mit niedergerissen, ich entfernte dasselbe, indem ich zu der mit Chlor behandelten Lösung des Kupferjodürs Ammoniak setzte. Der Niederschlag wog nur 0,001 Grm.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass eine Lösung von Jod in schwefliger Säure das Kupfer aus seinen mit schwefliger Säure versetzten Verbindungen mit Schwefelsäure und Salpetersäure vollständiger ausfällt, als Schwefelsäure den Baryt. Denn in 200 Grm. Flüssigkeit blieben 0,0004 Grm. Kupfer gelöst, während ich in einer gleichen Menge einer mit Schwefelsäure gefällten Chlorbaryumlösung fast 0,002 Grm. schwefelsauren Baryt fand.

Trennung des Kupfers von Quecksilber kann durch die angegebene Methode nicht ausgeführt werden. Dieselbe gelingt jedoch vollständig, wenn man die Lösung dieser beiden Metalle mit kohlensaurem Natron sättigt, Cyankalium (in hinreichender Menge) zusetzt, bis das anfangs sich ausscheidende Kupfercyanür wieder gelöst ist, und endlich Schwefelammonium hinzufügt, wodurch nur das Quecksilber niedergeschlagen wird.

Trennung des Kupfers von Wismuth. Wismuth wird fast vollständig zugleich mit dem Kupferjodür niedergeschlagen. Um beide Metalle zu trennen, kann man sich des Verfahrens bedienen, das ich zur Scheidung des Mangans von Kobalt angeben will.

Die Trennung des Mangans von Kobalt, Zink etc. beruht auf der Unlöslichkeit des kohlensauren Manganoxyduls in Cyankalium, während die Carbonate des Zinks, Kobalts, Nickels und selbst des Kupfers in Cyankalium leicht löslich sind. Man darf jedoch nicht eine Lösung aller dieser Metalle mit kohlensaurem Natron fällen, und darauf Cyankalium hinzufügen, da dann das ungelöst bleibende kohlensaure Manganoxydul immer kohlensaures Kobaltoxyd zurückhalten würde, das durch keinen Ueberschuss des Cyankaliums entfernt werden könnte. Neutralisirt man aber die Lösung mittelst kohlensauren Natrons ohne etwas zu fällen, und setzt dann einen Ueberschuss von Cyankalium, das frei von kohlensaurem und cyansauren Kali ist, hinzu

das Cyankalium muss durch Sättigung einer Kalilösung mittelst Blausäure bereitet sein), so fällt ein grauer, bald grün werdender Niederschlag, welcher sich mit der Zeit in einem sehr grossen Ueberschuss von Cyankalium löst. Fügt man dann kohlensaures Natron hinzu und kocht die Flüssigkeit, so wird alles Mangan als kohlensaures Salz ausgefällt. Es ist nicht einmal nöthig, den sehr grossen Ueberschuss von Cyankalium zuzusetzen um das Mangancyanür zu lösen; es genügt, nachdem man das Cyankalium hinzugesetzt hat, einige Stunden zu erhitzen und dann die Lösung des kohlensauren Natron zuzugiessen. Wenn letztere zu der kochenden Flüssigkeit kommt, verschwindet die grüne Farbe des Niederschlags; derselbe wird weiss, was die Umwandlung des Cyanürs in kohlensaures Salz beweist. Man filtrirt ihn, wäscht ihn mit heissem Wasser aus, glüht und wägt.

Um das Kobalt zu erhalten, muss man das überschüssige Cyankalium durch eine Säure zersetzen, kohlensaures Natron hinzufügen, eindampfen und an der Luft glühen. Beim Lösen des Rückstandes in Wasser bleibt das Kobaltoxyd zurück.

Ich löste 0,536 Grm. rothes Manganoxyd und 0,672 Kobaltoxyd in Salzsäure, trennte sie auf die angegebene Weise und fand 0,535 Manganoxyd und 0,670 Kobaltoxyd.

Der Fehler bei der Bestimmung des Kobaltoxyds kann daher rühren, dass dasselbe beim zweiten Glühen nicht dieselbe Menge Sauerstoff absorbirt hatte, als beim ersten. Ausserdem löste ich 0,477 Grm. Manganoxyd zugleich mit Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd in Salzsäure und fand in der Lösung 0,478 Grm. Manganoxyd.

XXII.
Ueber das Verhalten des Schwefelarsenik gegen kohlensaures Alkali.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Wenn man das Schwefelarsenik AsS_3 mit kohlensauren Alkali gemengt in einer kleinen Glasröhre schmilzt, so erhält man einen Spiegel von metallischem Arsenik; die geschmolzene Masse enthält ein Schwefelsalz vom höchsten Schwefelarsenik AsS_5 mit dem alkalischen Schwefelmetall und arseniksaures Alkali. Es verwandeln sich hierbei 5 Atome des Schwefelarseniks AsS_3 unter Abscheidung von 2 Atomen metallischen Arseniks in 3 Atome AsS_5, welche mit dem Alkali das erwähnte Schwefelsalz und arseniksaures Alkali bilden.

Schmilzt man das Schwefelarsenik AsS_3 mit kohlensaurem Alkali in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man einen starken Spiegel von Arsenik, aber das Gemenge verliert dadurch den Arsenikgehalt nicht vollständig, welche Meinung ziemlich verbreitet ist. Denn das gebildete Schwefelsalz vom höchsten Schwefelarsenik AsS_5 mit dem alkalischen Schwefelmetall wird durch Erhitzen in einem Strome von Wasserstoffgas nicht zersetzt, sondern nur das zu gleicher Zeit entstandene arseniksaure Alkali, welches sich dadurch in Alkalihydrat verwandelt, während metallisches Arsenik verjagt wird, das zugleich mit dem Arsenik entweicht, das durch die Verwandlung von AsS_3 in AsS_5 entstanden ist.

Wenn das arseniksaure Alkali durch Wasserstoffgas reducirt wird, so geht es zuerst in ein arsenichtsaures Salz über, dessen Gegenwart man gewöhnlich auch in der geschmolzenen Masse findet.

Wird das Schwefelarsenik AsS_5 mit kohlensaurem Alkali geschmolzen, so erhält man kein Sublimat von metal-

lischem Arsenik. Es erzeugt sich neben arseniksaurem Alkali ohne Abscheidung von Arsenik das Schwefelsalz des höchsten Arseniksulphids mit dem alkalischem Schwefelmetall.

Dasselbe Resultat erhält man, wenn das Schwefelarsenik AsS_3 mit einem Gemenge von kohlensaurem Alkali und überschüssigem Schwefel in einem Glaskölbchen, oder in einem Strome von Wasserstoffgas geschmolzen wird. Es entsteht nur das Schwefelsalz des höchsten Sulphids, und es verflüchtigt sich nur der überschüssig hinzugesetzte Schwefel.

Schmelzt man aber das Schwefelarsenik AsS_5 mit kohlensaurem Alkali in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man einen Spiegel von metallischem Arsenik. Während das durchs Schmelzen gebildete Schwefelsalz des Arseniks im Strome des Wasserstoffgases unzersetzt bleibt, wird das entstandene arseniksaure Alkali reducirt, und es sublimirt sich metallisches Arsenik. Eben so wie durch Wasserstoffgas wird auch durch Kohlenpulver das sich bildende arseniksaure Alkali reducirt, wenn man das höchste Schwefelarsenik AsS_5 mit kohlensaurem Alkali und Kohle in einem Glaskölbchen zusammenschmelzt.

XXIII.
Ueber den Ammoniakgehalt des fern von Städten gefallenen Regenwassers.

Von

Boussingault.

(*Compt. rend.* Nov. 1853. p. 798.)

Im Laufe einer Reihe von Untersuchungen, die ich zur Bestimmung des Ammoniakgehalts in Regenwässern vor-

genommen hatte, habe ich gefunden, dass derselbe zu Anfang und zu Ende eines Regens verschieden ist. Das während eines Gewitters am 5. Juli zu Anfange aufgefangene Regenwasser enthielt im Liter 0,5 Milligr. Ammoniak, das darauf gesammelte 0,4 Milligr. Diese Differenz fällt fast innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; allein nach einigen Stunden wurden nur 0,06 Milligr. des Alkali's gefunden. Diese Beobachtung erregte zunächst meine Aufmerksamkeit.

Bei einem am 5. August um 8 U. 30 M. des Morgens beginnenden Regen wurden nach einander zwei Partien des Regenwassers aufgefangen; die erste enthielt 4, die zweite nur 1,71 Milligr. Ammoniak. So war die Abnahme des Ammoniakgehalts constatirt, und ich beschloss eine Reihe von Versuchen hierüber anzustellen.

Bisher hatte ich das Regenwasser in Gefässen von Weissblech oder Porzellan gesammelt; allein ich musste Vorkehrungen treffen, die mir gestatteten grössere Mengen selbst bei schwachem Regen aufzufangen; der Recipient musste also eine grössere Oberfläche darbieten. Eine sehr feine Leinwand*) wurde an Pfählen, die in die Erde geschlagen waren, befestigt; dieselbe hing in der Mitte ein Wenig herab und war 1,5 M. über Rasen-Boden ausgespannt. Unter der tiefsten Stelle des Tuches war ein Trichter von Weissblech angebracht, dessen Durchmesser 80 C.-M. betrug und der in eine Röhre auslief, welche klein genug war um in den Hals einer Flasche eingelassen zu werden. Das Tuch bot eine Horizontalfläche von 4,922 □Met.; fiel also 1 Mm. Regen auf dieselbe, so müssten 4,922 Liter Wasser in den Trichter gekommen sein, wenn das Tuch nicht durchnässt worden wäre. Ich fand, dass das Volumen des zurückgehaltenen Wassers 80 C.-M. betrug, welches am

*) Ich glaubte ursprünglich, dass selbst sehr feine Leinwand aus der Luft Ammoniak aufnehmen und dann an das Regenwasser abgeben könne. Allein Versuche, die vergleichsweise mit Regenwasser angestellt wurden, das im Regenmesser von Eisenblech aufgefangen war, überzeugten mich, dass die Leinwand keinen merklichen Einfluss auf den Ammoniakgehalt ausübt.

Ende jeder Beobachtung dem Volumen des Regens zugerechnet werden musste. —

Da man einen solchen leinenen Recipienten erst in dem Augenblicke, in welchem man den Regen voraussieht, ausspannt, so hat er den Vortheil, nicht wie ein fester Recipient so zahlreichen Eventualitäten ausgesetzt zu sein, welche die Natur des Wassers verändern können. Ist die Luft ruhig, so kann man mit demselben die Menge des Regens hinlänglich genau bestimmen; das ist jedoch nicht möglich, wenn es windig ist; auch ist es unerlässlich, in einiger Entfernung ein Udometer zu haben. War die Menge des Regens in letzterem gemessen worden, so habe ich der Gleichmässigkeit wegen immer das Volumen des Wassers berechnet, welches bei ruhigem Wetter von dem grossen Recipienten aufgefangen worden wäre.

Vom 26. Mai bis 16. Novbr. habe ich auf dem Liebfrauenberg 75 Regenwässer gemessen und 137 Ammoniakbestimmungen auf die früher angegebene Weise ausgeführt. Ich werde mich begnügen, einige der auffallendsten Resultate anzuführen.

Am 26. August begann der Regen Abends 4 U. 30 M. Es hatte seit 2 Tagen nicht geregnet. Um 6 Uhr hörte man den Donner, um 6 U. 15 M. regnete es nicht mehr. 6,85 Liter Wasser waren aufgefangen worden.

Regen in Millimetern.	Aufgefangenes Wasser.	Ammoniak in 1 Liter Wasser.	Ammoniak im aufgefangenen Wasser.	
Millim.	Liter.	Milligr.	Milligr.	
0,25	1,25	3,75	4,69	Erster Theil.
0.20	1,00	1,91	1,91	Zweiter „
0.20	1,00	1,33	1,33	Dritter „
0,20	1,00	0,61	0,61	Vierter „
0,20	1,00	0.53	0,33	Fünfter „
0.33	1,60	0,64	1,02	Sechster „
1,38	6,85		10,02	

Menge des Ammoniak in 1 Lit. Regenwasser im Mittel 1,47 Milligr.

Am 28. August begann der Regen Morgens 7 U. 30 M. und dauerte bis 11 Uhr schwach fort. 10,6 Liter Wasser wurden aufgefangen.

Regen in Millimetern.	Aufgefangenes Wasser.	Ammoniak in 1 Liter Wasser.	Ammoniak im aufgefangenen Wasser.	
Millim.	Liter.	Milligr.	Milligr.	
0,20	1,0	1,15	1,15	Erster Theil.
0,20	1,0	0,77	0,77	Zweiter ,,
0,20	1,0	0,61	0,61	Dritter ,,
0,20	1,0	0,23	0,23	Vierter ,,
0,20	1,0	0,14	0,14	Fünfter ,,
0,20	1,0	0,08	0,08	Sechster ,,
0,20	1,0	0,10	0,10	Siebenter ,,
0,73	3,6	0,03	0,11	Achter ,,
2,13	10,6		3,19	

Menge des Ammoniak in 1 Lit. Regenwasser im Mittel 0,30 Milligr.

Desselben Tages, Abends 6 Uhr, fiel ein starker Platzregen, welcher eine Viertelstunde anhielt. Man sammelte 3,3 Liter Wasser. Das erste Liter enthielt 1,38 Milligr. Ammoniak, die beiden letzten 0,96 Milligr.

Man sieht, dass das Wasser um 11 Uhr des Morgens am Ende des ersten Regens nur eine zweifelhafte Spur Ammoniak enthielt. Als nach einer Unterbrechung von sieben Stunden der Regen wieder begann, enthielt es im Liter 1,38 Milligr. Diese Erscheinung habe ich im Laufe der Untersuchungen regelmässig wieder beobachtet. Regnet es an einem Tage mehrere Male, so enthält das am Ende des früheren Regens aufgefangene Wasser immer weniger als das am Anfange des späteren aufgefangene, wie kurz auch die Zeit während der es nicht regnet sein mag.

In der Nacht vom 5. zum 6. Septbr. erhob sich einer der heftigsten Orcane; Bäume wurden entwurzelt. Am 6. September dauerte der Wind mit äusserster Heftigkeit fort, indem er seine Richtung mehrfach änderte. Um 10 Uhr des Morgens fing es an zu regnen und es regnete fort bis zum 7. September In dem grossen Udometer waren 102,62 Liter Wasser aufgefangen worden.

Regen in Millimetern.	Aufgefangenes Wasser.	Ammoniak in 1 Liter Wasser.	Ammoniak im aufgefangenen Wasser.	
Millim.	Liter.	Milligr.	Milligr.	
0.20	1,0	1,43	1,43	Erster Theil.
0,20	1,0	0,49	0,49	Zweiter ,,
0,41	2.0	0,31	0,62	Dritter ,,
2.19	10,8	0,31	3,35	Vierter ,,
6.50	32,0	0,21	6,72	Fünfter ,,
3,55	17.5	0,08	1,40	Sechster ,,
7,78	38,55	0,08	3,07	Siebenter ,,
20,84	102,65		17,08	

Menge des Ammoniak in 1 Lit. Regenwasser im Mittel 0,17 Milligr.

Man sieht, dass das Regenwasser zuletzt fast kein Ammoniak mehr enthielt. Der siebente und letzte Theil war in der Zeit vom 6. Sept. Abends 10 Uhr bis 7. Sept. Morgens 5 U. 30 M. aufgefangen worden. Der Regen hielt nur eine halbe Stunde inne. Von Morgens 6 bis 8 Uhr wurden 5,7 Liter Wasser erhalten und dasselbe enthielt schon wieder im Liter 0,4 Milligr. Ammoniak.

Den 24. September. Es hatte seit dem 7. Septbr. keinen Tropfen geregnet. Das Wetter war immer sehr schön gewesen und der Boden so hart geworden, dass er nur mit Mühe bestellt werden konnte. Am 24. zwischen 11 und 12 Uhr fing es bei schwachem Westwind an zu regnen. Anfangs fielen sehr grosse Tropfen, aber so einzeln, dass erst in 1 Stunde 1 Liter Wasser in dem grossen Udometer aufgefangen wurde. Nach und nach nahm der Regen zu, um 1 Uhr fiel er sehr stark, von da an liess er allmälig nach bis Nachmittag 3 Uhr, wo er aufhörte.

Regen ih Millimetern.	Aufgefangenes Wasser.	Ammoniak in 1 Liter Wasser.	Ammoniak im aufgefangenen Wasser.	
Millim.	Liter.	Milligrm.	Milligrm.	
0.20	1,0	6.59	6,59	Erster Theil.
0.20	1.0	3,07	3,07	Zweiter ,,
0.41	2.0	1,40	2,80	Dritter ,,
0.41	2.0	0,39	0,78	Vierter ,,
0.78	3,55	0,36	1,28	Fünfter ,,
1.94	9,55		14,52	

Dies Resultat beweist, wie mehrere andere Beobachtungen, dass der Regen nach starker Trockenheit reicher an Ammoniak ist, als nach einer regnerischen Periode.

Thau. Einige Male hatte sich auf dem grossen Udometer während der Nacht so viel Thau niedergeschlagen, dass ich seinen Ammoniakgehalt bestimmen konnte.

	Wasser in Millimetern.	Aufgefangenes Wasser.	Ammoniak in 1 Liter.	
	Millim.	Liter.	Milligrm.	
Nacht v. 18—19. Aug.	0,25	1,25	3,14	
,, ,, 9—10. Sept.	0,16	0,8	6,20	
,, ,, 11—12. ,,	0,18	0,9	6,20	
,, ,, 21—22. ,,	0,20	1,0	6,20	
,, ,, 24—25. ,,	0,33	1,6	1,02	Nach einem Regentage.
,, ,, 27—28. ,,	0,18	0,9	6,20	

Nebel. Vom 26. October Nachmittag bis 27. October Abends 7 Uhr war bei dem Liebfrauenberg ein sehr dicker Nebel, welcher 1,7 Liter sehr durchsichtiges und geruchloses Wasser lieferte. Während der folgenden Tage hatte ich mehrere Male Gelegenheit, vom Nebel niedergeschlagenes Wasser zu sammeln. Bei der Untersuchung erhielt ich folgende Resultate:

	Wasser in Millimetern.	Aufgefangenes Wasser.	Ammoniak in 1 Liter Wasser.	
	Millim.	Liter.	Milligrm.	
26—27. Oct.	0,35	1,7	5,28	Sehr dicker Nebel.
27—28. ,,	0,07	0,4	7,21	Nebel währ. d. Nacht.
4. Novbr.	0,26	1,3	5,13	,, am Tage.
6—7. Nov.	0,33	1,6	2,56	,, währ. d. Nacht.
7. Novbr.	0,33	1,6	3,00	,, währ. d. Nacht.
8. ,,	0,24	1,2	4,56	,, am Morgen.
14—16. Nov.	0,50	2,55	49,71	,, vom 14. Mrgns. bis 16. Abends.

Der Nebel vom 14. bis 16. November war durch seine Ausdehnung und Undurchsichtigkeit merkwürdig. Das Wasser, welches er absetzte, war vollkommen durchsichtig, allein es enthielt die grösste Menge Ammoniak, die ich je in einem meteorischen Wasser gefunden habe, denn im Liter waren fast 2 Decigramm kohlensauren Ammoniaks aufgelöst. Eine solche Lösung musste eine deutlich alkalische Reaction geben; in der That färbte das von dem Nebel vom 14. bis 16. November abgesetzte Wasser geröthetes Lakmuspapier augenblicklich blau.

Man sieht, dass der Ammoniakgehalt des Nebels nicht geringer ist, als der des Thaues.

Ich habe die angegebenen Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Dieselbe giebt für jeden Regen die Zahl der im grossen Udometer aufgefangenen Liter Wasser und die in Millimetern ausgedrückte Höhe des Regens, die Menge Ammoniak, die in einem Liter des in den verschiedenen Beobachtungsphasen aufgefangenen Wassers enthalten ist, und endlich den Ammoniakgehalt des gesammten Regenwassers.

Durch Einsicht in die Tabelle erkennt man, dass constant der Ammoniakgehalt um so geringer wird, je später das Wasser nach dem Beginn des Regens aufgefangen ist. Auch sieht man, und dies ist eine Folge des Vorhergehenden, dass der Ammoniakgehalt bei häufigem Regen im Allgemeinen geringer ist. Die Differenz ist erst dann sehr merklich, wenn die Regengüsse eine Wasserhöhe von 1 bis 5 Millimeter geliefert haben.

Stellt man die Regen in eine Reihe zusammen, je nach der Menge Wasser, die sie in das Udometer lieferten, so hat man für den Ammoniakgehalt in 1 Liter Wasser folgende Zahlen:

			Ammoniak im Liter.	
Von	20—31	Millimeter	0,41	Milligrm.
„	15—20	„	0,40	„
„	10—15	„	0,45	„
„	5—10	„	0,45	„
„	1— 5	„	0,70	„
„	0,5— 1	„	1,21	„
„	0—0,5	„	3,11	„

Diese Thatsachen erklären sich übrigens aus der Natur des Carbonats, welches ohne Zweifel dem Regen den grössten Theil seines Ammoniakgehalts giebt. Dieses Carbonat ist flüchtig und löslich. Zufolge der ersteren dieser Eigenschaften enthält es die Luft als Dampf, den der Boden, sobald er hinlänglich feucht ist, fortwährend ausstösst; und es ist klar, dass das Salz, da es löslich ist, von den meteorischen Wässern aufgenommen wird, und dass der Regen, wenn er anfängt, von demselben mehr aufgelöst enthalten muss, als wenn er aufhört. So wie der Regen vorüber ist, verflüchtigt sich das Salz wieder und

zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist, und je mehr die physikalische und die chemische Beschaffenheit des Bodens die Verflüchtigung begünstigt. Eine sehr kurze Zeit, während der es nicht regnet, genügt, damit die untersten Schichten der Atmosphäre kohlensaures Ammoniak wieder aufnehmen, welches durch den nächsten Regen wieder auf die Erde geführt wird. Es besteht also ein ewiger Wechsel von Aufsteigen in Gasform und Niederfallen in gelöstem Zustande. Anders verhält es sich mit dem salpetersauren Ammoniak, welches sich ebenfalls in den meteorischen Wässern findet.

Seit Cavendish's schönen Untersuchungen weiss man, dass durch elektrische Funken in feuchter Luft Salpetersäure und Ammoniak gebildet werden. Da es nun in der Regel regnet, wenn es donnert, so wird das Salz sogleich gelöst. Es geht demnach die Bildung des salpetersauren Ammoniaks innerhalb der Gewitterwolken vor sich. —

Als ich vor mehr als 15 Jahren den Einfluss, welchen dieses Phänomen auf die Vegetation üben muss, angab, glaubte ich wohl, dass man in Europa, wo die Gewitter nicht sehr häufig sind, wenig geneigt sein werde, der Elektricität der Wolken eine so bedeutende Wirksamkeit zuzuschreiben, als es von mir geschehen war. Allein wenn man abgesehen von dem, was ausserhalb der tropischen Gegenden geschieht, nur die Aequinoctial-Zone betrachtet, so kann man sich, wie ich schon damals angegeben habe, überzeugen, dass während des ganzen Jahres ununterbrochen elektrische Entladungen in der Atmosphäre stattfinden, so dass ein Beobachter an dem Aequator, wenn sein Gehör fein genug wäre, ununterbrochen Donner hören würde. Und in der That geht aus den 40 Jahre lang angestellten Beobachtungen von Don Celestino Mutis, und ebenso aus Humboldt's und aus meinen 10jährigen Untersuchungen hervor, dass für einen Punkt der Tropengegend die Zeit der Gewitter genau von der Stellung der Sonne in der Ekliptik abhängig ist. Sie tritt zweimal im Jahre ein, wenn die Sonne dem Zenith am nächsten steht, wenn also die Declination der Sonne der Breite des Orts gleich ist, beide in gleichem Sinne genommen.

Das durch den Regen dem Boden zugeführte salpetersaure Ammoniak verwandelt sich unter dem Einflusse von Kalksteinen in kohlensaures, und wird so eines der wirksamsten Agentien der Vegetation, indem es zur Bildung der stickstoffhaltigen Substanzen der Pflanzen beiträgt.

Aber man findet das salpetersaure Ammoniak nicht blos im Gewitterregen: Ben-Jones in England und Barral in Frankreich haben es zu jeder Jahreszeit im Regen nachgewiesen, also unter Umständen, in welchen die Atmosphäre kein Zeichen von Elektricität giebt. Da das Salz, wie ich mich überzeugt habe, nicht flüchtig ist, so muss es wie das Kochsalz und die übrigen löslichen nichtflüchtigen Substanzen, die man in meteorischen Wässern entdeckt, als Staub in der Luft suspendirt gewesen sein. Diese Annahme, dass feste Körperchen in einem gasartigen Mittel suspendirt seien, scheint zwar auf den ersten Anblick etwas gewagt; allein man darf nur bedenken, in wie fein zertheiltem Zustande sich jene unter Umständen befinden. So geben z. B. die unwägbar kleinen Theilchen des Meerwassers, welche bei der Brandung einer Welle in die Luft erhoben werden, ihre festen Molecule, bestehend in Chlorür, bald an die Luft ab. Diese letzteren müssen natürlich noch viel kleiner sein, als die sie enthaltenden flüssigen Theilchen, da im Meerwasser nur ungefähr 0,03 p. C. salziger Bestandtheile aufgelöst sind. Die Winde, ferner die durch Ungleichheiten der Temperatur veranlassten Luftströmungen, vulkanische Eruptionen, welche ununterbrochen Gase, Dämpfe und Asche in der Luft verbreiten, bewirken, dass selbst in die höchsten Regionen Körperchen geführt werden, die der Oberfläche oder dem Innern der Erde, vielleicht gar dem noch feuerflüssigen Theile derselben entrissen worden sind. In den Erscheinungen, welche der Organismus der Pflanzen und Thiere darbietet, spielen jene in der Luft so fein zertheilten verschiedenartigen Substanzen gewiss eine bedeutendere Rolle, als in der Regel angenommen wird. Ein in ein dunkles Zimmer fallender Sonnenstrahl zeigt uns, dass sie ununterbrochen die Luft erfüllen. Sie stellen gewissermassen einen Contact der entferntesten Individuen her, und es ist wohl möglich, dass sie zum Theil

Ursache des an stark bevölkerten Orten so häufig sich findenden schlechten Gesundheitszustandes sind. —

Die Gesammtmenge des zu Liebfrauenberg in der Zeit vom 26. Mai bis 8. November als Regen, Thau oder Nebel gefallenen, im Udometer aufgefangenen Wassers betrug 1750 Liter und enthielt 0,898 Grm. Ammoniak, d. i. durchschnittlich im Liter $^1/_2$ Milligramm.

XXIV.

Notizen.

1) *Ueber einige Beizmittel für den Buntdruck oder die Färbung gewebter Stoffe*

von Higgin.

(Chem. Gaz. Nov. 1853. No. 266. p. 440.)

Um Zinnoxyd und Thonerde als Beizmittel anzuwenden, fällt man am zweckmässigsten Zinnchlorid mit Natron im Ueberschuss, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, und setzt zu dieser Lösung Thonerde-Natron, welches auf ähnliche Weise aus Alaun bereitet wird. Für je 14 Pfund Zinn, die sich in der Lösung des zinnsauren Natrons befinden, wendet man so viel Alaun an, dass darin 1 Pfund Thonerde enthalten ist. Sollte auch etwas Zinnoxydul in der Lösung des Beizmittels erforderlich sein, so wird zum Zinnchlorid vor seiner Fällung mit Natron Zinnchlorür zugefügt.

Bei der Anwendung dieses Beizmittels verdünnt man es auf 12° Twaddell, taucht die Zeuge ein und säuert sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure aus. Dadurch befestigt sich auf dem Zeug eine Verbindung von Thonerde und Zinnoxyd, auf welche nach dem Auswaschen gedruckt werden kann. Bisweilen mag es auch zweckmässig sein, die Zeuge blos in zinnsaurem Natron zu tränken und in einer Schwefelsäure, die ein wenig Alaun enthält, auszusäuern. Ein saures Beizmittel, welches Zinnsäure und

Thonerde enthält, fertigt man aus Zinnchlorid und Chloraluminium an.

Das eben erwähnte alkalische Beizmittel kann auch zur Trockne gedampft und dann für jedesmalige Anwendung aufgelöst werden.

---

2) *Patentirtes Verfahren zur Sodafabrikation.*

(Chem. Gaz. Nov. 1853. No. 266, p. 438.)

Man nimmt 68 Pfund gebrannten und pulverisirten Gyps, setzt dazu 8 Pfd. fein pulverisirte Kohle und mischt gut durch einander. Das Gemenge wird unter fortwährendem Umrühren in einem Flammenofen bis zur schwachen Rothgluth durch und durch erhitzt und dann mit 60 Pfd. feinkörnigen Kochsalzes aufs Innigste vermischt, während die Hitze bis zur hellen Rothgluth gesteigert wird. Wenn das Gemisch nach und nach flüssig geworden, setzt man pulverisirte Coaks zu, rührt gut unter und unterhält die Temperatur der fliessenden Masse, bis alles Chlor entwichen ist. Dann zieht man die Masse aus dem Ofen, laugt die erkaltete Masse aus, dampft die filtrirte Lösung zur Trockne, mischt den trocknen Rückstand mit feiner Kohle und kohlensauren Kalk und erhitzt dieses Gemisch auf die bekannte Art in Sodaöfen. Das Schmelzprodukt wird schliesslich ausgelaugt, wie bei dem gewöhnlichen Prozess der Sodadarstellung.

Dieses Verfahren beruht also zunächst auf einer Umwandlung des Kochsalzes mit dem aus dem Gyps vorher gebildeten Schwefelcalcium in Schwefelnatrium und Chlorcalcium; wie aber letzteres sein Chlor verlieren soll, ist nicht recht begreiflich, da bekanntlich auch in der Weissgluth Chlorcalcium durch Kohlensäure nur wenig zersetzt wird, und der Wasserdampf, welcher es nach langer Zeit wohl zersetzt, gleichzeitig auch das gebildete Schwefelnatrium wieder zersetzen würde.

Ob dieses Patent im Grossen in Anwendung gekommen, ist nicht berichtet.

---

3) *Ueber oxydirtes Rose'sches Metall.*

Von Prof. Rud. Wagner.

In Folge meiner Beobachtung, dass eine Legirung von Kalium mit Natrium bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt*), und der bekannten Thatsache, dass ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron nach gleichen Aequivalenten leichter schmilzt, als jedes der kohlensauren Alkalien für sich, suchte ich das Verhalten des oxydirten Rose'schen Metalles in der Hitze zu ermitteln. Die unter dem Namen des Rose'schen Metalles bekannte Legirung, aus 2 Th. Wismuth, 1 Th. Blei und 1 Th. Zinn bestehend, schmilzt schon bei 93,75° C. Um zu erfahren, ob die Leichtflüssigkeit der Legirung auch auf die Oxyde der in ihr enthaltenen Metalle übergehen würde, mengte ich

2,22	Gramm	Wismuthoxyd
1,08	„	Bleioxyd
1,27	„	Zinnoxyd

mit einander und erhitzte das Gemenge in einem Tiegel. Es bedurfte aber einer langanhaltenden Rothglühhitze, um das Gemenge zum unvollständigen Schmelzen zu bringen. Leichter schmelzbar als ein Gemenge der Oxyde ist ein Gemenge der Schwefelmetalle, und es ist nicht unmöglich, dass die leichte Schmelzbarkeit gewisser in der Natur vorkommender Sulfosalze, wie Zinkenit, Plagionit, Jamesonit, Federerz etc., in der Leichtflüssigkeit der Gemenge der in diesen Mineralien enthaltenen Metalle ihren Grund hat. Ich hielt es der Mühe werth, dieses, wenn auch negative Resultat, zu veröffentlichen. —

---

4) *Ueber den Cancrinit aus dem Tunkinskischen Gebirge.*

Von N. v. Kokscharow.

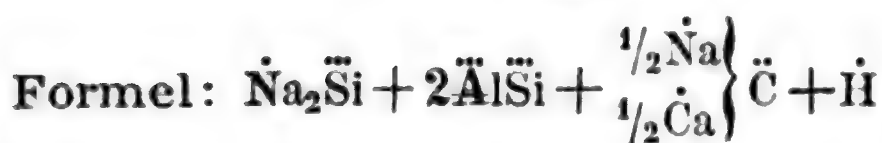
(Poggendorf's Annalen. XC, p. 613.)

Das Mineral stammt aus der Graphitgrube Marienskoy westlich von Irkutsk im tunkinskischen Gebirge, eingewachsen in einen Granit, der Zirkon, Kalkspath, Moroxit

*) D. Journ. LV. p. 489.

und Magneteisenstein enthielt. Es ist gelblich, hat deutlichen Blätterdurchgang und stimmt in allen Eigenschaften mit Cancrinit überein, namentlich mit dem Cancrinit von Litchfield in den vereinigten Staaten. Damit stimmt auch die Zusammensetzung überein, welche Herr v. Struve ermittelte; dieselbe ist in 100 Th.:

$\dddot{Si}$	38,33
$\overline{\dddot{Al}}$	28,55
$\dot{Ca}$	4,24
$\dot{Na}$	20,37
$\ddot{C}$ u. $\dot{H}$	8,51
	100,00



Formel: $\dot{Na}_2\dddot{Si} + 2\overline{\dddot{Al}}\dddot{Si} + \left.\begin{matrix}{}^1\!/_2\dot{Na}\\{}^1\!/_2\dot{Ca}\end{matrix}\right\}\ddot{C} + \dot{H}$

Die äussere Farbe des Cancrinits ist bei einigen Stücken citronengelb, innen bläulich-grau. Spaltbarkeit nach drei Winkeln unter 120°, parallel den Flächen eines hexagonalen Prismas; Spaltungsflächen sehr glänzend. Härte = 5,5. Spec. Gewicht = 2,449. Fettglanz. Löst sich in Salpetersäure unter starkem Brausen; die Flüssigkeit gelatinirt nach kurzer Zeit. In der Platinzange erhitzt wird das Mineral weiss und undurchsichtig, schmilzt alsdann zu blasigem Glas; mit Borax klare Perle, eben so mit Phosphorsalz unter Bildung eines Kieselskeletts; mit Soda blasiges Glas.

---

5) *Ueber Phycit und Erythromannit.*

Von Rud. Wagner.

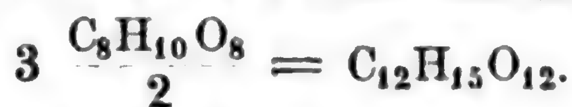
Die von Lamy aus *Protococcus vulgaris**) dargestellte Zuckerart erhielt den Namen *Phycit* und die Formel

$C_{12}H_{15}O_{12}$.

Diese Substanz hat in Bezug auf ihre Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem von Stenhouse aus

*) Dies. Journ. LVII, p. 27.

der *Roccella Montagnei* erhaltenen *Erythromannit* (Erythroglucin) welchem Strecker*) die Formel $C_8H_{10}O_8$ gab; nun ist:



$$3\,\frac{C_8H_{10}O_8}{2} = C_{12}H_{15}O_{12}.$$

Es scheint daher der Phycit identisch mit dem Erythromannit zu sein.

---

6) *Ueber Paramorphosen in der organischen Chemie.*

Von Rud. Wagner.

Unter Paramorphosen versteht Scheerer**) bekanntlich jene Art von Pseudomorphosen, bei welchen unter der Scheinhülle eines Krystallindividuums von bestimmter Form ein Complex von Krystallindividuen einer andern Form des nämlichen Körpers umschlossen ist. Die von Scheerer angeführten Beispiele des Vorkommens von Paramorphosen beziehen sich auf unorganische Körper und namentlich Mineralien. Aber auch die organische Chemie scheint Paramorphosen darzubieten. Wenn man nämlich die Schwerspath ähnlichen Krystalle von Alloxan mit 8 At. Wasser ($C_8H_2N_2O_8 + 8aq$. nach Gmelin und Gerhardt) erwärmt, so verwandeln sie sich unter Abscheidung von Wasser in Alloxan mit 2 At. Wasser ($C_8H_2N_2O_8 + 2aq$; wasserfreies Alloxan nach Liebig und Wöhler). Es geschieht dies unter Bildung von Pseudomorphen nach Alloxan mit 8 At. Wasser, welche aus schwach roth gefärbten Aggregaten von Alloxan mit 2 At. Wasser bestehen. Obgleich nun Alloxan mit 8 At. Wasser rhombisch und Alloxan mit 2 At. Wasser monoklinoëdrisch krystallisirt, so kann man doch wegen des verschiedenen Wassergehaltes beider Verbindungen nicht von Dimorphie sprechen, welche zur vollkommnen Paramorphose nothwendig ist. Vorstehendes Beispiel zeigt demnach Paramorphosenbildung unter Verlust eines Theils des Krystallwassers.

---

*) Liebig und Kopp, Jahresber. pro 1847 und 48, pag. 763.

**) Dies. Journ. LVII, pag. 60.

7) *Ueber die Methode der Eisenbestimmung nach Fuchs.*

Von Dr. Julius Löwe.

Da ich diesen Winter in meinem Laboratorium mehrere der bekannten Methoden der quantitativen Eisenbestimmungen einer genauen Prüfung unterwerfen liess, so schaltete ich in diese Reihe der Untersuchungen auch die bekannte Methode von Fuchs ein. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass hier die Mittheilung der erlangten Resultate für manchen Analytiker nicht uninteressant sein möchte. Zu den einzelnen Bestimmungen wurde dünner oxydfreier Clavierdraht genommen; die weitere Ausführung war die bekannte.

Versuche.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Genommen	0,185	0,161	0,126	0,212	0,084	0,282	0,202
Gefunden	0,179	0,158	0,122	0,212	0,081	0,278	0,201
Differenz	0,006	0,003	0,004	—	0,003	0,004	0,001

Bei den zu obigen Versuchen genommenen Mengen wurde das Kochen mit dem blanken metallischen Kupfer so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit nur matt grünlich gefärbt, was meistens in $^3/_4$ Stunden anhaltenden Siedens erreicht war. Die Methode lässt wohl an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, wenn ihre Anwendung für specielle Fälle Berücksichtigung findet.

8) *Diamant-Krystalle.*

In der Sitzung der Berliner Akademie vom 10. Novbr. legte Herr G. Rose einen Diamant-Krystall von ausserordentlicher Schönheit vor aus dem Besitze des als Freund der Mineralogie und als Sammler seltener und kostbarer Mineralien bekannten Commerzienrath Löwenstimm aus Petersburg, der zufällig in Berlin anwesend war.

Der Diamant hat die Form eines fast regelmässig ausgebildeten Octaëders. Seine Grösse zwischen 2 entgegengesetzten Ecken beträgt 5,5 Linien Preuss. und sein Gewicht 2,0747 Grammen oder 10,2221 Karath *). Er ist vollkommen durchsichtig und farblos, und bis auf einen kleinen,

*) Wenn 1 Mark Kölnisch, oder 16,72 Karath = 233,8123 Grm.

fast nur mit der Lupe sichtbaren Fleck und einige noch kleinere Bläschen im Innern ganz rein. Die Flächen sind stark glänzend, wenn auch nicht vollkommen eben, da sie grösstentheils eine Menge kleiner dreiseitiger Erhöhungen haben, die aber nur unbedeutend hervortreten, und deren Seiten nicht parallel den Seiten der Octaëderflächen liegen, sondern eine gerade entgegengesetzte Lage haben, und den Winkeln derselben entsprechen. Die Kanten des Krystalls sind schwach abgerundet und nach den Ecken zu deutlich eingekerbt, so dass hier kleine sich rechtwinklig kreuzende, aber etwas gekrümmte Kanten sichtbar werden. Hieraus, wie auch aus der ganz übereinstimmenden Beschaffenheit der Flächen, und der Lage der dreiseitigen Erhöhungen auf denselben, die den Kanten eines Tetraëders parallel gehen, ergiebt sich, dass der Krystall ein Zwillingskrystall ist, und aus 2 mit den Kanten sich rechtwinklig kreuzenden Oktaëdern besteht, die an den Ecken abgestumpft sind, und deren Abstumpfungsflächen nun so gross geworden sind, dass sie sich fast untereinander berühren. Dadurch erhält der Zwillingskrystall das Ansehen eines Octaëders, dessen Flächen nun ganz gleichartig erscheinen, was bei einfachen Krystallen, wenn sie in der Form von Octaëdern erscheinen, nicht der Fall ist, indem dann die einen abwechselnden Flächen immer mehr oder weniger glänzend erscheinen als die andern, oder sich anderweitig verschieden verhalten.

Ausserdem legte Herr G. Rose noch einen ganz kugelförmigen Diamant desselben Besitzers vor, der 3,4 Linien im Durchmesser und eine ganz rauhe Oberfläche hatte, und daher nicht durchsichtig war; ferner 2 andere grosse tafelförmige Zwillingskrystalle von der bekannten dreiseitigen Gestalt, einen schönen durchsichtigen und glänzenden Krystall von rosenrother Farbe, und endlich 2 grosse schwarze Diamanten, von denen der eine eine kugelförmige Gestalt und 6 Linien Durchmesser, der andere eine mehr unförmliche Gestalt und nach der längsten Ausdehnung eine Grösse von fast einem Zoll hatte. Der erste war von einem für solche schwarze unförmliche Diamanten ungewöhnlichen Glanze.

XXV.
Notiz über Maumené's Versuch, die Zusammensetzung complementärer Farben zu Weiss betreffend.

Von
Rudolf Wagner.

Maumené hat bekanntlich vor drei Jahren mitgetheilt, dass man die Zusammensetzung complementärer Farben zu Weiss sehr schön vermittelst einer rosenrothen Kobaltoxydullösung und einer grünen Nickeloxydullösung zeigen könne. Damit der Versuch vollständig gelingt, ist es erstens nothwendig, dass die betreffenden Metalllösungen vollkommen rein, zweitens, dass sie hinreichend verdünnt seien. Ich habe gefunden, dass eine Lösung von 1 Theil trocknen salpetersauren Oxydulsalzes in 20 Th. Wasser sich am besten eignet. Als ich den Versuch quantitativ anstellte, um zu erfahren, wie gross die Quantität des Kobaltsalzes sei, die eine bestimmte Menge Nickelsalz zur vollständigen Ergänzung seiner grünen Farbe zu Weiss bedürfe, machte ich die interessante Beobachtung, dass gleiche Gewichtstheile, mithin auch gleiche Aequivalente Kobalt und Nickel nothwendig sind, um in ihren Verbindungen ihre rothen und grünen Farben zu Weiss zu ergänzen.

Wenn man die fast farblose Lösung abdampft, so tritt bei einer gewissen Concentration, wahrscheinlich bei dem Zeitpunkt, bei welchem das in der Lösung enthaltene *rosenrothe* Kobaltsalz in das *grüne* übergeht, plötzlich eine grüne Färbung ein. Der durch Kali in der fast ungefärbten Lösung sich bildende Niederschlag ist schmutzig weiss und nimmt durch tagelanges Verweilen in der Flüssigkeit eine grünliche Färbung an.

Ich bin damit beschäftigt, den Versuch zu wiederholen und werde in der nächsten Zeit die Resultate desselben mit den analytischen Belegen veröffentlichen.

Ich bemerke nur vor der Hand, dass, um ein Salz zu erhalten, welches genau 1 Atom Kobalt auf 1 At. Nickel enthält, man auf folgende Weise zu verfahren hat. Man stellt vollkommen reines krystallisirtes *Kaliumnickelcyanür* KCy + NiCy dar und setzt zu dessen wässriger Lösung eine verdünnte Lösung von Kobaltchlorür, es bildet sich *Kobaltnickelcyanür* CoCy + NiCy, das man durch Glühen zerstört. Gleichviel welche Oxydationsstufe hierbei zurückbleibt, so hat man dennoch in einem bestimmten Gewicht des Glührückstandes stets gleiche Gewichtstheile = gleiche Aequivalente Kobalt und Nickel.

Wir haben somit ein neues Beispiel von dem Zusammenhange der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper und gewinnen dadurch wichtige Anhaltepunkte für eine künftige Farbenlehre, vielleicht auch für eine künftige physikalische Bleichmethode. Was ist in der That die instinctmässige Anwendung des Lakmus beim Tünchen der Wände, des Neublaues beim Stärken der Wäsche, der massenhafte Verbrauch des Ultramarins in den Zuckerraffinerien und Papierfabriken Anderes, als eine Variation der Maumené'schen Versuche?

XXVI.
Ueber die Anwendung des Chlors bei Analysen. Bericht über eine Arbeit von Rivot, Beudant und Daguin.

Von

Pelouze.

(*Compt. rend.* Decbr. 1853, p. 835.)

Das Chlor wird schon seit langer Zeit bei der Analyse von Mineralsubstanzen angewendet, und zwar theils, indem man letztere bei erhöhter Temperatur einem Strome trocknen Gases aussetzt, theils, indem man auf nassem Wege operirt.

Der ersteren Methode bedient man sich zur Trennung der Körper, deren Chlorüre flüchtig sind, wie Schwefel, Arsenik, Zinn, Antimon von solchen, die nicht flüchtige Chlorverbindungen bilden, wie Eisen, Kupfer, Nickel, Kobalt etc. Allein da auch die letzteren Chlorüre nicht absolut feuerbeständig sind, so ist die Trennung auf trocknem Wege fast nie ganz scharf, und sie kann nur in der Hand eines sehr geschickten und mit der Methode vertrauten Analytikers ein exactes Resultat geben. Bei der zweiten Methode kann das Chlor als Oxydationsmittel wirken. Es oxydirt z. B. Eisen und Kobalt, und verwandelt die arsenige Säure in Arseniksäure, wenn man sie in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst hat. Hierauf beruht bekanntlich die von Gay-Lussac angegebene chlorometrische Probe. Allein das Chlor gestattet eine viel allgemeinere Anwendung in der analytischen Chemie, und dieses nachzuweisen ist der Zweck dieser Arbeit.

Die Versuche der Verfasser beziehen sich nur auf die Anwendung des Chlors auf nassem Wege in alkalischen oder sauren Flüssigkeiten.

Bei Gegenwart eines freien Alkali ist die oxydirende Wirkung des Chlors äusserst energisch und die Körper werden meist in ihre höchste Oxydationsstufe übergeführt. Man kann somit leicht Metalle oder Oxyde, welche mit Sauerstoff Säuren bilden, in lösliche Salze überführen, und auf diese Weise von in Alkalien unlöslichen Oxyden trennen. Bei Anwesenheit freier Säure ist die Einwirkung viel weniger heftig und nur sehr wenige Metalle, als Blei und Mangan werden oxydirt, indem sie sich in unlösliche Bioxyde verwandeln.

Erster Fall.

Wirkung des Chlors in alkalischen Lösungen.

Schwefelblei wird in vollständig unlösliches Bleioxyd und schwefelsaures Alkali umgewandelt. Somit ist die schwierige Frage über die vollständige Trennung des Bleis von Schwefel gelöst, und eine eben so sichere als schnelle Methode zur Analyse des Bleiglanzes gegeben.

Bleioxyd, in Kali gelöst, wird durch das Chlor in Bioxyd verwandelt, welches bei Gegenwart von überschüssigem Kali gelöst bleibt, indem es mit dem Alkali eine lösliche Verbindung eingeht. Man kann demnach das Bioxyd des Bleis, je nach den Umständen, die willkührlich geändert werden können, in reinem Zustande frei ausscheiden, oder an Alkali gebunden in Lösung erhalten.

Eisenoxydhydrat, natürliches und künstliches, wird sogleich zu Eisensäure oxydirt, die sich mit dem Alkali verbindet, und eine sehr dunkelrothe Lösung giebt. Dies hat schon Fremy angegeben, als er die Eisensäure entdeckte. Diese Säure bildet sich nicht, wenn man die Temperatur der alkalischen Flüssigkeit bis unter 0° erniedrigt. Eben so wenig bildet sie sich, wenn die Temperatur über 40 bis 50° steigt, sobald Quarz oder einige andere Substanzen zugegen sind, deren Eigenthümlichkeit, die gewöhnliche Wirkung des Chlors zu ändern, wir sogleich berühren wollen.

Lässt man Chlor in alkalischer Lösung auf Schwefeleisen wirken, so löst sich der Schwefel, indem er Schwefelsäure bildet, während sich das Eisen als Sesquioxyd ausscheidet; und erst nachdem aller Schwefel in Säure verwandelt worden ist, kann das Eisenoxyd gelöst und in Eisensäure übergeführt werden.

Behandelt man auf diese Weise einen fein zerriebenen Arsenikkies, so kann man den Schwefel und das Arsen leicht als schwefelsaures und als alseniksaures Alkali gelöst, dagegen das Eisen ungelöst als Oxyd erhalten. Man erreicht dies leicht, wenn man die Einwirkung des Chlors unterbricht, sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu färben, und sie dann einige Augenblicke mit ein Wenig gepulvertem Quarz erhitzt.

Die Oxyde des Mangans werden ziemlich schnell in übermangansaures Alkali umgewandelt, wenn man sie in einer mässig concentrirten alkalischen Flüssigkeit bei einer Temperatur von 40 bis 50° der Einwirkung des Chlors unterwirft; dagegen bildet sich unter 0° kein mangansaures Salz. Lässt man die Lösung sogleich, ohne das Oxyd zu entfernen, wieder zu der gewöhnlichen Temperatur ge-

langen, so sieht man, wie sich das grüne mangansaure Kali bildet. Man kann also nach Willkühr durch die Einwirkung des Chlors Mangansuperoxyd, mangansaures und übermangansaures Alkali erhalten.

Kupferoxyd hat grosse Neigung, sich mit fixen Alkalien zu verbinden. Die Verbindung ist löslich und wird bei einem grossen Ueberschuss des Alkali selbst durch Kochen nicht zersetzt. Bei der Bestimmung des Kupfers mit Kali bildet sich immer eine grosse Menge dieser Verbindung. Man kann dies jedoch wenigstens zum grossen Theil verhindern, wenn man die Flüssigkeit vor der Fällung ammoniakalisch macht; oder noch besser, wenn man in eine alkalische Flüssigkeit, die kein Ammoniak enthält, Chlor bis ziemlich zur vollständigen Sättigung des Alkalis leitet.

Die schwefelhaltigen Erze des Kupfers können, fein gepulvert, in einer alkalischen Flüssigkeit durch die Einwirkung des Chlors leicht analysirt werden. Das Kupfer und die übrigen Metalle bleiben als Oxyde ungelöst, während Schwefel, Arsenik und Antimon vollständig gelöst werden. Die Gegenwart von Blende in diesen Mineralien vermindert im Allgemeinen die Genauigkeit der Analyse.

Die Oxyde des Kobalts und Nickels werden, wenn sie durch Kali frisch gefällt und in einer alkalischen Flüssigkeit suspendirt sind, durch einen Strom Chlor schnell in Sesquioxyd verwandelt. Bei der Analyse der kobalt- und nickelhaltigen Mineralien ist es oft mit Schwierigkeiten verbunden, diese Metalle von Arsenik und Antimon zu trennen. Leicht gelingt es auf folgende Weise:

Man behandelt das Mineral mit Salpetersäure, verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, fügt einen grossen Ueberschuss von Kali hinzu, erwärmt gelinde und leitet einen Strom Chlor hinein, bis der Niederschlag vollkommen schwarz ist. Die Flüssigkeit enthält dann Arsenik und Antimon als Alkalisalze; der unlösliche Theil enthält die übrigen Metalle als Sesquioxyde, ohne irgend eine Spur von Arsenik und Antimon.

Die Phosphorsäure kann wie Arsenik und Antimon von den übrigen Metallen, welche Sesqui- oder Bioxyde

bilden, wie Eisen, Nickel, Kobalt und Blei, abgeschieden werden.

Die Bestimmung des freien Schwefels, welcher organische Stoffe enthält (so wie er zur Schwefelsäurefabrikation in Anwendung kommt), ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, wenn man ihn mit Königswasser oder durch Schmelzen mit Salpeter zu oxydiren sucht. Allein mittelst Chlor gelingt die Oxydation in einer warmen concentrirten alkalischen Lösung sehr leicht. Hat man die Menge des Schwefels zu bestimmen, die in einer Probe käuflichen Schwefels oder in einem Niederschlage von Schwefelarsenik und Schwefelantimon, oder in natürlichen Schwefelverbindungen enthalten ist, so kocht man letztere einige Stunden mit Kalilauge, wodurch der Schwefel so wie die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons aufgelöst werden. Man leitet Chlor in die Flüssigkeit; in kurzer Zeit gehen die drei Körper in Schwefelsäure, Arsensäure und Antimonsäure über, welche als Alkalisalze gelöst bleiben. Man braucht alsdann die Flüssigkeit nur mit Salzsäure anzusäuern und nachdem man das überschüssige Chlor durch Erwärmen ausgetrieben hat, die Schwefelsäure mit Chlorbaryum zu fällen. Der schwefelsaure Baryt muss lange Zeit ausgewaschen, geglüht und mit Salzsäure und ein Wenig Chlorbaryum digerirt werden, und erst nachdem er zum zweiten Male gewaschen und geglüht worden ist, darf man ihn zur Bestimmung des Schwefels auf die Wage bringen. Diese Vorsicht ist durchaus nöthig, da der schwefelsaure Baryt eine gewisse Menge anderer Salze mit niederreisst, die erst nach dem Glühen durch Waschen entfernt werden können.

Die Einwirkung des Chlors in einer Kalilösung kann zur Bestimmung des Schwefels in allen Schwefelmetallen dienen, nur muss man letztere fein pulvern, einige Stunden mit einer zu 50 bis 60° erwärmten Kalilauge digeriren, und dann erst der Einwirkung des Chlors aussetzen. Der Schwefel oxydirt sich schnell zu Schwefelsäure, die an Kali gebunden gelöst wird, während die in Oxyde verwandelten Metalle ungelöst bleiben. Die abfiltrirte alkalische

Flüssigkeit wird angesäuert und daraus die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt.

Diese Methode wird besonders bei der Analyse bleihaltiger Schwefelverbindungen mit Vortheil angewendet, da das Bleibioxyd vollständig ungelöst bleibt, und man mithin die zahllosen Unannehmlichkeiten nicht zu fürchten hat, welche die geringe Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in der Regel verursacht.

Sehr viele organische Verbindungen sind in Kali löslich, oder werden es durch den oxydirenden Einfluss des Chlor. In der so erhaltenen Lösung treten im Allgemeinen die Reactionen eben so ein, wie bei Abwesenheit organischer Stoffe. Die Einwirkung des Chlors und der Alkalien ist auch zur Zerstörung der Filter, auf denen die Schwefelverbindungen des Zinks, Bleis und anderer mehr oder oder minder flüchtiger Metalle gesammelt wurden, von Vortheil. Man vermindert somit die bei der Verbrennung der Filter oft eintretenden Verluste.

Diese Methode kann ferner auch bei der Bestimmung der in organischen Körpern enthaltenen Mineralsubstanzen angewendet werden, und man vermeidet dabei die bei der Einäscherung unvermeidlichen Verluste.

Eine Substanz, deren Untersuchung sehr grosse Schwierigkeiten bietet, ist das vulkanisirte Caoutchouc, in welches man sehr oft Bleiweiss und Zinkoxyd bringt. Man unterwirft dasselbe zunächst der Einwirkung kochender Salpetersäure, die es angreift und in einen sehr fein zertheilten Zustand überführt. Zu der trüben Flüssigkeit setzt man Wasser und einen Ueberschuss von Kali, und leitet dann einen Strom Chlorgas in das Gemisch. Dadurch werden die Oxyde des Zinks und Bleis und eine weisse harzige Masse niedergeschlagen. Der Schwefel bleibt als schwefelsaures Alkali gelöst. Man bestimmt ihn als schwefelsauren Baryt. Den unlöslichen Theil behandelt man mit Essigsäure, welche die beiden Metalloxyde auflöst; man kann sie dann durch Schwefelwasserstoff aus dieser Lösung fällen.

Auf diese Weise kann man in kurzer Zeit die in dem Caoutchouc enthaltenen Mineralstoffe bestimmen, was ohne

Zweifel ein Beispiel einer durch die Gegenwart organischer Substanzen sehr erschwerten Analyse ist.

Zweiter Fall.

Wirkung des Chlors in einer Flüssigkeit, welche freie Essigsäure und eine gewisse Menge essigsaurer Alkalien enthält.

In diesem Fall wirkt das Chlor viel weniger energisch oxydirend, als bei Gegenwart freier Alkalien. Freier Schwefel, wie auch der der Schwefelmetalle, wird nur sehr langsam zu Säure oxydirt. Die Metalle, welche nicht sehr beständige Oxyde bilden, bleiben gelöst, oder lösen sich als Protoxyde in freier Essigsäure. Diejenigen Metalle jedoch, welche beständige, durch Essigsäure nicht zersetzbare Oxyde geben können, bilden dieselben dabei und lassen sich daher leicht von den übrigen Metallen trennen.

Blei und Mangan sind die beiden Metalle, deren Trennung von Alkalien, Magnesia etc., mehreren Metallen, insbesondere Zink, Kupfer Nickel etc. auf diese Weise am leichtesten gelingt. Das Verfahren ist folgendes:

Man bereitet eine essigsaure Lösung, die Blei- oder Manganoxyd und die andern Oxyde enthält, fügt eine gewisse Menge essigsauren Natrons hinzu und erhitzt bis 50 oder 60°. Darauf leitet man einen Strom Chlorgas in die Flüssigkeit, den man unterbricht, sobald sich das Bioxyd abgesetzt hat, was schnell geschieht. Man wäscht durch Decantation und filtrirt.

Diesen Weg kann man nicht einschlagen, um Blei und Mangan von Eisen und Kobalt zu trennen. Bei Gegenwart dieser Metalle wird das Bioxyd schwerlich vollständig ausgefällt, und der Niederschlag enthält immer eine beträchtliche Menge Eisenoxyd und Kobaltoxyd.

Zum Schluss ist noch eines Umstandes zu gedenken, der alle Aufmerksamkeit der Chemiker verdient, nämlich der höchst merkwürdigen Eigenschaft, welche gewisse Körper, und selbst übrigens ganz wirkungslose Pulver besitzen, eine heftige Entwicklung von Sauerstoff in den alkalischen Lösungen hervorzurufen, in die das Chlor geleitet wird. Diese Erscheinung erinnert an die so merkwürdigen Zersetzungen des oxydirten Wassers und des

chlorsauren Kalis bei Gegenwart von Kupferoxyd und Manganoxyd. Der Versuch gelingt leicht und sicher, wenn man einen Strom Chlor in eine zuvor auf 90 bis 100° erwärmte Kalilösung leitet, in welcher suspendirter feiner Quarzsand, Eisenkies, Arsenikkupfer, Kupfer, die Oxyde von Kupfer, Nickel oder Kobalt enthalten sind.

Wenn diese Zersetzung beginnt, so widersetzt sie sich fast vollständig der oxydirenden Wirkung des Chlors, allein man kann sie bei der Analyse dadurch verhindern, dass man die zu untersuchenden Substanzen sehr fein pulvert.

Die erwähnte Sauerstoffentwicklung tritt bisweilen bei der Fabrikation des chlorsauren Kalis im Grossen ein, sowohl wenn man das Chlor in über 60° erwärmte Kalkmilch leitet, als auch wenn man chlorsauren Kalk mit Chlorkalium erhitzt. Die Gegenwart der Kieselsäure in dem Kalk genügt, um die Gasentwicklung und den Verlust an chlorsaurem Kali, der dadurch herbeigeführt wird, zu erklären.

XXVII.
Ueber eine neue Methode, Jod nachzuweisen und zu bestimmen.

Von

de Luca.

(*Compt. rend.* Decbr. 1853, p. 866.)

Eine sehr einfache Methode, das Jod selbst bei Gegenwart von Chlor und Brom nachzuweisen und zu bestimmen, ist folgende:

Die Flüssigkeit, welche Jod als Jodür enthält, bringt man in eine an einem Ende verschlossene Röhre und fügt einige Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform hinzu und dann eine sehr verdünnte wässrige Bromlösung. Das Brom zersetzt nur die Jodüre, nicht aber die Chlorüre und Bromüre. Man schüttelt das Gemisch, das verdrängte Jod

löst sich in dem Schwefelkohlenstoff und färbt denselben mehr oder weniger dunkel-violett, oder rosa, wenn es nur in sehr geringer Menge vorhanden ist.

Auf diese Weise kann man leicht das in $^1/_{100}$ Milligr. ja selbst das noch in $^1/_{1000}$ Millígr. Jodkalium enthaltene Jod nachweisen.

Man muss es vermeiden, einen Ueberschuss von Brom anzuwenden, da letzteres dann eine Verbindung mit dem Jod eingehen könnte, welche dem Schwefelkohlenstoff die violette Färbung nicht ertheilt; und übrigens färbt überschüssiges Brom selbst den Schwefelkohlenstoff gelb.

Ist die jodhaltige Lösung alkalisch, so muss sie vorher mit schwacher Salpetersäure neutralisirt werden.

Die Methode ist auch zur quantitativen Bestimmung des Jods anwendbar. Zu dem Zwecke bereitet man sich eine normale Bromlösung, die 1 Gr. Brom auf 4 Liter Wasser, also 1 Milligr. Brom auf 4 Cub.-Cent. Wasser enthält. Zu 40 Cub.-Cent. dieser Lösung (d. i. 10 Milligr. Brom) fügt man so viel Wasser, als nöthig ist, um ein Liter Flüssigkeit zu erhalten, also 960 Cub.-Cent. Jedes Cub.-Cent. dieser neuen Lösung wird somit $^1/_{100}$ Milligr. Brom enthalten.

Man braucht 2 ausgezogene und graduirte Pipetten; die eine, um die Bromlösung, die andere, um den Schwefelkohlenstoff darin aufzunehmen; denn es ist nöthig, immer eine gleiche Menge des letzteren anzuwenden, um die Nuance der Färbung bei immer gleichem Volumen der Flüssigkeit abzuschätzen.

Nach einer ersten Operation stellt man den durch Jod gefärbten Schwefelkohlenstoff bei Seite, nimmt eine neue Portion und wiederholt die Operation so lange, bis er sich nicht mehr färbt.

Aus der Menge des angewendeten Broms berechnet man die Menge des frei gewordenen Jods, die in der zu untersuchenden Substanz enthalten war.

Die normale Bromlösung muss tropfenweise zugefügt werden, und es ist im Voraus zu bestimmen, wieviel Tropfen ein Cubik-Centimeter geben.

Auf diese Weise kann man zugleich das in einem gegebenen Gemenge enthaltene Chlor, Brom und Jod bestimmen. Mittelst einer titrirten Silberlösung erkennt man die Menge des zur Fällung der drei Metalloide erforderlichen Silbers. Darauf bestimmt man durch Brom das Jod, und endlich durch titrirtes Chlor das Brom und Jod. Auf diese Weise erhält man die zur Berechnung nöthigen Elemente. Es ist fast überflüssig, anzugeben, wie man die titrirte Chlorlösung darstellt. Man bereitet eine Lösung von Chlor in Wasser, und setzt so viel Wasser noch hinzu, dass die Flüssigkeit ein bestimmtes Volumen einnimmt. Man bestimmt den Gehalt derselben durch eine titrirte Lösung von Jodkalium, und verfährt auf die angegebene Weise mit Schwefelkohlenstoff. Die Menge des zur Zersetzung des Jodkaliums erforderlichen Chlors giebt den Gehalt der Lösung an. Die Chlorlösung muss natürlich frisch bereitet und in einer blauen Flasche mit Glasstöpsel aufbewahrt sein. Wenn die Flüssigkeit einige Tage gestanden hat, so ist es gut, ihren Gehalt vor der Anwendung zu prüfen.

XXVIII.
Ueber die Zusammensetzung einiger Niederländischer Wässer.

Von

J. W. Gunning,

Dr. phil., Assistenten am chemischen Laboratorium der Utrecht'schen Universität.

(Auszüge aus dessen Inaugural-Dissertation: *Underzoek naar den Oorsprong en de scheikundige natuur van eenige Nederlandsche Wateren.* Utrecht, Dannenfelser, 1853.)

Der Verf. hat verschiedene Sorten von Wasser von niederländischem Boden einer chemischen Untersuchung unterworfen, deren numerisches Resultat in nachstehender Tabelle zusammengestellt ist. Es sind zwei Sorten Fluss-

wasser, und das Wasser aus gegrabenen Brunnen in alluvialem und diluvialem Boden. Im Allgemeinen erweisen sich dieselben als sehr reich an mineralischen Bestandtheilen; denn während das Regenwasser gewöhnlich nicht mehr als $^1/_{500}$ p. C. feste Stoffe enthält, findet man im Flusswasser ungefähr $^1/_{50}$ p. C., und im Wasser der gegrabenen Brunnen in den Niederlanden (die Trinkwässer der Einwohner) steigt diese Menge bisweilen auf $^1/_{10}$ bis $^1/_5$ p. C.

Die Methode, welche der Verf. bei den Analysen befolgte, war im Allgemeinen die gewöhnliche. Grosse Mengen (4 bis 12 Kilogrm.) Wasser wurden in einer Platinschale bei einer mässigen Wärme verdampft, das Lösliche vom Unlöslichen getrennt und beides besonders analysirt. Die Menge des letzteren beträgt meistens $^1/_3$ bis $^1/_4$ des ganzen Rückstandes, selten weniger, bisweilen mehr. Uebrigens ersieht man aus der Tabelle, dass die relative Menge der einzelnen Salze in diesen Wässern ziemlich verschieden ist. Diese Verschiedenheit wird natürlich durch die Beschaffenheit des Bodens und durch locale Umstände bestimmt.

Zur Trennung der Alkalien von Schwefelsäure und Magnesia benutzte der Verf. nicht, wie gewöhnlich, Aetzbaryt, weil dieser sehr schwer ganz rein von Alkalien darzustellen ist, sondern feuchtes Kalkhydrat. Er stellt sich dies rein auf folgende Art dar. Ein Stück gebrannter Kalk wird gelöscht, das Pulver mit einer schwachen Lösung von Chlorbaryum zusammengerieben (damit der im Kalk enthaltene Gyps zerlegt werde, dessen Auswaschung zu mühsam ist) und im geschlossenen Trichter mit kochendem Wasser ausgesüsst, bis das Chlorbaryum entfernt ist und eine Portion des letzten Waschwassers, mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und filtrirt, bei Verdampfung keine Spur von festen Stoffen hinterlässt. Die feuchte Masse wird zum Gebrauche aufgehoben.

Bei Benutzung des Kalkes zur Trennung der Alkalien hat man darauf zu achten, dass die Schwefelsäure, wenn sie in dem zu analysirenden Gemenge vorkommt, vorher

durch Chlorbaryum ausgefällt werden muss. Dann wird, ohne zu filtriren, Kalkhydrat zugesetzt bis zur stark alkalischen Reaction und weiter auf die bekannte Art verfahren. Diese Vorsicht ist darum nothwendig, weil die Schwefelsäure durch Kalk nicht ausgefällt wird, sondern zum Theil als Gyps in der Lösung bleibt. Wollte man nachher, wie gewöhnlich, den Kalk durch kohlensaures Ammoniak entfernen, so würde dennoch der Rückstand von Alkalien immer kalkhaltig bleiben. Nur oxalsaures Ammoniak könnte in diesem Falle den Kalk gänzlich abscheiden. Der Grund davon liegt in dem Umstande, dass der Gyps durch kohlensaures Ammoniak nicht vollständig zerlegt wird. In der That, wenn man eine Gypslösung bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss vermischt, wird immer nur ein Theil des Kalkes ansgefällt. Man kann selbst die Flüssigkeit kochend verdampfen, bis das Ammoniaksalz gänzlich ausgetrieben ist, und findet dennoch die filtrirte Lösung stark kalkhaltig.

Diese Anomalie, wichtig schon für die analytische Chemie, hat noch ein besonderes Interesse für die Kenntniss der Zusammensetzung der natürlichen Wässer. Es sind namentlich vielfach bei Analysen von Mineralwässern Gyps und kohlensaures Alkali als Bestandtheile der nämlichen Flüssigkeit aufgeführt worden, was offenbar den gewöhnlichen Gesetzen der Chemie widerspricht, ohne dass die Analytiker scheinen sich desswegen gerechtfertigt zu haben. Von einigen Schriftstellern ist aber ausdrücklich darauf hingewiesen, dass beide Salze in Auflösung nicht neben einander bestehen können, und Bischoff verwirft bestimmt alle Mineralwasseranalysen, in denen beide neben einander aufgestellt sind*).

Es ist aber leicht zu zeigen, dass sowohl Gyps als kohlensaures Alkali in manchem Wasser vorkommen. Die meisten natürlichen Wässer der Städte zeigen eine deut-

*) *Annuaire des Eaux de la France,* pag. 7. Bischoff, Lehrbuch der chem. u. phys. Geol. I. pag. 451.

liche alkalische Reaction*), wenn beträchtliche Mengen bei einer sehr mässigen Wärme concentrirt werden. Zugleich zeigt sich die vorher mit Ammoniak versetzte und filtrirte Flüssigkeit (damit keine Spur Kalk als Bicarbonat in Lösung bleibe) kalkhaltig.

Es scheint somit, dass auch kohlensaures Kali oder Natron sich eben so wie das Ammoniaksalz gegen Gyps verhalte, wiewohl wahrscheinlich in geringerem Maasse. Folgende Versuche beweisen diese Anomalie unwiderleglich.

Wenn man eine Gypslösung mit einem reichlichen Ueberschuss von kohlensaurem Kali (oder Natron) vermischt und einige Zeit kocht, wird allerdings aller Kalk abgeschieden; wenn man aber beide Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur vermischt und nach einiger Zeit, nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, filtrirt, zeigt oxalsaures Ammoniak immer deutliche Spuren von Kalk in der durchlaufenden Flüssigkeit an. Selbst eine Mischung von 1 Aeq. SO_3,CaO mit etwas mehr als 1 Aeq. CO_2,KaO (2 Grm. Gyps auf 2,5 Grm. kohlensaures Kali) mit einer zureichenden Menge Wasser, kann unter stetem Umrühren bei einer *sehr mässigen* Temperatur zur Trockniss gebracht werden, ohne alle Reaction auf aufgelösten Kalk zu verlieren, und reines Wasser zieht aus dem Rückstande noch Spuren unzersetzten Gyps.

Wenn man umgekehrt in eine sehr verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali einen Ueberschuss von Gyps in Pulverform bringt, bleibt die Flüssigkeit auch nach wiederholtem Umschütteln deutlich alkalisch, und kann selbst auf dem Wasserbade eingetrocknet werden, ohne diese Reaction zu verlieren.

Die Interpretation dieser Versuche kann wohl keine andere sein, als diese, dass Gyps und kohlensaures Alkali

*) Man hat sich zu hüten, bei dieser Prüfung rothes Lakmuspapier anzuwenden, was überhaupt ein schlechtes Reagens ist, denn es wird nicht allein durch Alkalien und alkalische Salze gebläut, sondern auch durch diejenigen neutralen Salze, deren Säure flüchtig ist und schwächer, als die zur Röthung des Papiers angewendete Säure. Da aber meistens hierzu Schwefelsäure benutzt wird, kann dieser Fall vielfach vorkommen, z. B. bei Auflösungen von doppeltkohlensauren Erden u. dgl.

einander nicht leicht gänzlich zerlegen können, und, dass der Gyps bei überschüssigem Alkali leichter zersetzt wird, als kohlensaures Alkali bei überschüssigem Gyps. Damit ist aber dargethan, dass eine verhältnissmässig kleine Menge kohlensaures Alkali neben Gyps in der nämlichen Flüssigkeit unzersetzt enthalten sein kann, was gerade der Fall bei den natürlichen Wässern ist.

Die Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und Kalk ist so gross, dass eine vollkommen neutrale Lösung von schwefelsaurem Kali mit ebenfalls reinem kohlensauren Kalk in Berührung nach einiger Zeit eine entschieden alkalische Reaction zeigt und Kalk in Auflösung enthält. Daher wird eine Gypssolution, aus welcher man durch Kochen mit kohlensaurem Alkali den ganzen Kalkgehalt niedergeschlagen hat, wenn sie einige Zeit mit dem kohlensauren Kalk in Berührung bleibt, wieder kalkhaltig. Auch hier finden sich also kohlensaures Alkali und schwefelsaurer Kalk neben einander in Lösung. Diese Versuche deuten auf Umstände, unter denen sich vielleicht Gyps in der Natur gebildet haben kann.

Was die auflöslichen Magnesiasalze und ihr Vorkommen in Wässern, welche kleine Mengen alkalischer Carbonate enthalten, betrifft, ist noch weniger schwierig zu erklären, als die scheinbare Anomalie des Gypses; denn es ist bekannt genug, wie schwierig im Allgemeinen die Magnesia aus ihren Lösungen durch kohlensaures Alkali abgeschieden wird; meistens ist es nöthig, anhaltend zu kochen oder die Flüssigkeit zur Trockniss zu bringen, während der Niederschlag fast immer alkalihaltig bleibt. Durch das Vorhandensein von Ammoniaksalzen wird eine entsprechende Menge Magnesia in Lösung erhalten; diese geht natürlich in eine Doppelverbindung ein, welche durch kohlensaures Kali oder Natron bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt wird. Eben so sind Doppelsalze von kohlensauren Alkalien mit kohlensaurer Magnesia bekannt, von welchen in verdünnter Lösung kleine Mengen neben schwefelsaurer Magnesia bestehen können. Wenn man den letzterwähnten Versuch mit Magnesia alba anstellt, so ergiebt sich, dass die Wechselwirkung hier weit schneller

und kräftiger stattfindet, als beim Gyps. Die Lösung von schwefelsaurem Kali, welche man mit reiner Magnesia alba in Berührung bringt, wird bald sehr stark alkalisch und enthält somit schwefelsaure Magnesia neben kohlensaurem Kali.

Es ist aber nach Obigem leicht einzusehen, dass man durch die Analyse schwerlich das Verhältniss der in einem Wasser aufgelösten Erd- und kohlensauren Alkalisalze auffinden kann, denn beim Verdampfen des Wassers zum Behufe der Analyse tritt zwischen beiden Salzarten eine Wechselwirkung ein, durch welche die schwefelsauren Erdsalze und die kohlensauren Alkalien ihrer Menge nach vermindert werden, während die des kohlensauren Kalkes und der schwefelsauren Alkalien um ein entsprechendes Quantum vermehrt wird. Es ist bis jetzt unmöglich, diesen Fehler zu umgehen, denn man bedarf immer der Verdampfung, oder wenigstens einer anhaltenden Kochung, um die zweifach-kohlensauren Verbindungen zu zersetzen und deren Menge zu bestimmen. Nur auf diese Weise würde man den Zweck erreichen können, dass in einem natürlichen Wasser durch drei Versuche bestimmt würden: 1) die Menge der freien Kohlensäure, 2) die an kohlensaure Erdsalze gebundene Kohlensäure und 3) diejenige, welche mit Kali oder Natron verbunden ist. Der Verf. hoffte durch indifferente Gasarten diese Trennung zu bewerkstelligen; er fand, dass beim Durchleiten von reinem Wasserstoffgas durch ein natürliches Wasser ein Theil der Kohlensäure ausgetrieben wurde; es ist dies aber nur die freie Kohlensäure, denn die Doppelcarbonate werden unter diesen Umständen nicht zersetzt, wie es ein besonderer Versuch lehrte. Man könnte auf diese Art sehr gut die freie Kohlensäure von der gebundenen trennen, wie aber Letztere zwischen Erdsalzen und Alkalien zu vertheilen ist, kann man dadurch nicht erfahren.

Der einzige Weg, annähernd genaue Resultate zu erhalten, scheint dieser zu sein, das Wasser bei sehr gelinder Wärme zu verdampfen; die Menge der abgeschiedenen Erdsalze wird in diesem Falle sich am meisten derjenigen nähern, welche wirklich als solche im Wasser aufgelöst war.

(Fortsetzung folgt.)

(Die Ziffern bezeichnen in Grammen die Menge der einzelnen Stoffe in 1 Kilogrm. Wasser.)

Bestandtheile.	Flusswasser v. Rhein zu Arnheim.	Flusswasser v. Maass zu Grave.	Brunnenwasser von Vlissingen.	Brunnenwasser von Leiden.	Brunnenwasser von Herzogenbusch.	Brunnenwasser von Amerongen*).	Brunnenwasser von Middelburg.	Brunnenwasser von Haag.	Brunnenwasser von Zwolle.	Brunnenwasser von Amersfoort.	Brunnenwasser von Leeuwarden.	
Kieselsäure	0,0019	0,0022	0,0210	0,0232	0,0022	0,0027	0,0184	0,0046	0,0089	0,0052	0,0839	Bestandtheile des Kesselsteins.
Eisenoxyd u. Alaunerde	0,0014	0,0005	0,0086a)	0,0103a)	0,0073a)	—	0,0089a)	0,0031a)	0,0234a)	0,0033a)	0,0125a)	
Kohlensaurer Kalk	0,0875	0,0720	0,3986	0,3188	0,4244	0,0244	0,3111	0,2347	0,4340	0,1698	0,5114	
Kohlensaure Magnesia	0,0029	0,0005	0,0314	0,0056	0,0389	0,0018	0,0212	0,0038	0,0184	0,0269	0,2311	
Chlornatrium	0,0183	0,0235	0,6245	0,2174	0,4150	0,0636	0,1326	0,2080	0,3422	0,5155	0,9269	Löslich bleibende Stoffe.
Gyps	0,0199	0,0061	0,2495	0,0832	0,0249	0,0140	0,0122	0,0930	0,1057	0,1610	—	
Schwefels. Magnesia	0,0064	0,0072	—	0,1384	0,0599	—	0,0142	—	0,0420	0,0210	0,0349	
„ Kali	—	—	—	0,0725	—	—	—	—	—	—	—	
„ Natron	—	—	—	0,0567	0,1126	—	0,0363	—	—	—	0,5779	
Kieselsaures Kali	0,0080	0,0090	0,0102	0,0166	0,0196	0,0170	0,0256	0,0312	0,0090	0,0230	0,0562	
Kohlensaures Kali	0,0029	Spur	0,0895	Spur	Spur	—	0,0690	0,0220	0,0432	Spur	0,1402	
Salpeters. Magnesia	—	—	0,1890	—	—	—	—	0,0090	0,0590	0,0165	—	
„ Kali	—	—	0,0548	—	—	—	0,0070	—	0,1587	—	—	
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0373	—	
Magnesia	0,0065b)	—	—	—	—	—	—	0,0146	—	0,0100	—	Mit organ. Säuren verbunden.
Natron	0,0036	—	0,0095	—	0,0255	—	0,0135	0,0290	0,0162	—	—	
Kali	—	0,0059b)	0,0480	0,0504b)	0,1707	—	0,0317	0,0225	—	0,2085	0,0264	
Summe d. unlösl. Bestandtheile	0,0930	0,0752	0,4596	0,3579	0,4728	0,0289	0,3596	0,2462	0,4847	0,2052	0,8389	
„ „ lösl. „	0,0663	0,0520	1,2750	0,6352	0,8282	0,0946	0,3421	0,4293	0,7760	0,9928	1,7625	
Total	0,1593	0,1272	1,7346	0,9931	1,3010	0,1235	0,7017	0,6755	0,2607	1,1980	2,6014	

*) Ein diluvialer Sandhügel am rechten Ufer des Rheins.

a) Mit Spuren von Phosphorsäure. b) Mit Spuren von Salpetersäure.

XXIX.
Ueber die Entdeckung des Phosphors in Vergiftungsfällen.

Von

A. Lipowitz.

(Pogg. Ann. XC, p. 600.)

Die Methode des Verf., geringe Mengen Phosphor, in organischen Substanzen eingemischt, zu entdecken, beruht auf der Verbindung des Phosphors mit Schwefel. Bekanntlich ist der Phosphorschwefel, welcher Ueberschuss an Phosphor enthält, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, steigt aber der Schwefelgehalt auf das Doppelte des Phosphors, so wird die Verbindung beim Erkalten krystallinisch und knetbar wie Quecksilberamalgam; sechs Theile Schwefel und ein Theil Phosphor geben nach längerem Kochen unter Wasser eine krystallinische Verbindung, die an der Luft sich nicht entzündet und Schwefel mit 2 p. C. Phosphor gekocht giebt krystallinische Theile, die an der Luft rauchen. Erst bei 1 p. C. Phosphorzusatz wird der Schwefel nicht mehr krystallinisch, bindet aber dennoch sämmtlichen Phosphor; die Verbindung raucht an der Luft und färbt sich mit Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd grünlich-schwarz; sie lässt sich leicht mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. oxydiren und giebt die bekannten Reactionen auf Phosphorsäure.

Auf diese Thatsachen gestützt, ermittelt der Verf. nun den Phosphorgehalt, welcher etwa durch Vergiftung mittelst des offizinellen Phosphorbreies in den Organismus gekommen und in Substanz darin nicht mehr nachweisbar ist, folgendermaassen: Die zu untersuchende Substanz wird bis zur schwach sauren Reaction mit Schwefelsäure versetzt, in eine Retorte gebracht und hierin mit mehreren Stücken Schwefel der Destillation unterworfen. Das Destillat untersucht man nach Schacht's Methode (Archiv der Pharm. LXVI, pag. 165) und aus dem Retorteninhalt

werden die Schwefelstücken ausgesucht, abgespült und theils im Wasserbade erwärmt (wobei sie im Dunkeln leuchten und rauchen), theils mit Salpetersäure oxydirt, und die Flüssigkeit auf Phosphorsäure geprüft. Ein Theil der Schwefelstücken soll nach des Verf. Vorschlag in einem Glase unter Wasser aufbewahrt den Acten oder chemischen Gutachten beigelegt werden. Nach längerem Aufbewahren unter Wasser verliert zwar dieser Schwefelphosphor das Vermögen zu leuchten, aber er enthält dann Phosphorsäure. (Sollte es bei Anwendung mehrer Schwefelstücke nicht vorkommen können, dass bei geringem Phosphorgehalt der Substanz einige Phosphor aufnehmen, andere dagegen nicht? W.)

Durch eine Reihe besonderer Versuche hat der Verf. die Grenze, bis zu welcher noch Phosphor zu entdecken war, aufzufinden gesucht. Ein Phosphorteig von sehr fein vertheiltem Phosphor, der 5 p. C. Phosphor enthielt, zeigte unter dem Mikroskop die Phosphorkügelchen, welche namentlich durch die Schwärzung mit salpetersaurem Silberoxyd scharf hervortraten. 1 Grm. dieses Teigs ($= 1/_{20}$ Grm. Phosphor) mit Schwefel gekocht, lieferte einen Schwefel, der im Wasserbad leuchtete und durch Salpetersäure oxydirt deutliche Reaction auf Phosphorsäure gab. 2 Quart einer suspendirten Masse von Mehl, Kuchen u. dgl. mit 5 Grm. jenes Teigs versetzt (wobei also der Phosphor in 140,000facher Vermischung sich befand), mit Schwefel gekocht, lieferte ebenfalls noch deutliche Reaction. In Fällen, wo das Destillat keine Spur von phosphoriger Säure mehr nachwies, konnten im Schwefel die Spuren des Phosphors unverkennbar nachgewiesen werden.

Frisch bereitete Phosphormischungen der erwähnten Art riechen beim Erwärmen stark nach Phosphor, selbst bei 140,000facher Verdünnung und leuchten im Dunkeln; setzt man ihnen aber Ammoniak oder Chlorwasser zu, so verschwindet Geruch und Leuchten. Aus solchen, die $1/_{10000}$ Phosphor enthielten, konnte trotz Chlorwasser und Ammoniak durch Schwefel der Phosphor noch ausgeschieden werden, und wurde die ammoniakalische Flüssigkeit mit Säure abgesättigt, so erschien auch das Leuchten wieder.

Dass man sich bei der erwähnten Methode vor der Anwendung des Stangenschwefels von dessen Reinheit von Phosphor zu überzeugen und die Erwärmung des Schwefelphosphors unter 100° C. vorzunehmen hat (weil bei höherer Temperatur der Schwefel selbst leuchtet) bedarf wohl kaum der Erwähnung.

XXX.

Versuche über die zur Fruchtbildung des Winter-Weizens und der Sommer-Gerste nothwendigen unorganischen Stoffe.

Vom

Fürsten zu **Salm-Horstmar.**

Da es von besonderem Interesse ist, auszumitteln, welche unorganische Bestandtheile des Bodens bei den Cerealien zu der *Fruchtbildung* nothwendig sind, so wurden die folgenden Versuche mit Winterweizen und Sommergerste in nachstehender Art angestellt.

Das Medium, worin diese Pflanzen gezogen wurden, bestand aus gereinigtem Bachsand, mit den bei jedem Versuch angegebenen Zusätzen.

Die Reinigung dieses Sandes geschah auf folgende Art. Nachdem der Sand mit verdünnter Salpetersäure digerirt war, wurde er so lange geschlämmt, bis alle feinsten Theilchen entfernt, das überstehende Wasser vollkommen klar war, dann getrocknet und mit concentrirter reiner Schwefelsäure 3 Stunden in Platin digerirt, bei einer Temperatur, bei welcher die Säure stark dampfte. Darauf mit einer Mischung von halb Wasser halb Schwefelsäure 1 Stunde in Platin gekocht, bis die überstehende Flüssigkeit klar war beim Umrühren, dann mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis salzsaurer Baryt keine Spur von

Reaction zeigte; darauf mit kochendem Wasser kurze Zeit gewaschen, getrocknet und in Platin geglüht.

Der so gereinigte Bachsand enthielt noch einzelne schwarze Körnchen, welche zum Theil Titaneisen enthielten.

Zur Controle wurden einige Versuche in nicht gereinigtem, aber gut geglühten Bachsand angestellt. Unter gut geglüht wird hier verstanden, dass alles darin enthaltene Eisen möglichst ins Maximum der Oxydation versetzt ist.

Die Versuche wurden angestellt in cylindrischen Gefässen von filtrirtem weissen Bienenwachs, ohne Bodenloch. Destillirtes Wasser diente zum Begiessen.

Der Standort war am Fenster eines unbewohnten Zimmers, was die Mittagssonne hatte.

Die Salze, welche dem Sand zugesetzt wurden, waren dargestellt, wie sich dieses in den von mir im verflossenen Jahrgang dieses Journ. mitgetheilten Vegetationsversuchen findet.

Die Samenkörner wurden vor dem Einlegen gewaschen, 3 Körner bei jedem Versuch eingelegt, von denen das am kräftigsten keimende zum Versuch stehen blieb.

Versuche mit Winterweizen.

No. 1.

65	Grm.	Bachsand, *gut geglüht*, nicht gereinigt, nicht geschlämmt,
0,1	„	kohlensaurer Kalk,
0,04	„	phosphorsaurer Kalk (krystallinischer halbphosphors. Kalk),
0,03	„	schwefelsaurer Kalk,
0,02	„	kohlensaure Talkerde,
0,02	„	salpetersaures Kali in 15 Grm. destillirtem Wasser gelöst.

Die Pflanze entwickelte sich normal und hatte schon im *vierten* Blatt 2 Nebensprossen aus dem Wurzelknoten getrieben.

Als die Pflanze im 6ten Blatt stand, wurde noch

0,01 Grm. salpetersaures Kali in 7 Grm. Wasser gelöst

zugesetzt, als der Boden noch gut feucht war.

Als die Pflanze 4 Monate alt war, hatte sich der Halm normal entwickelt, dagegen waren die *Nebensprossen abgestorben*, während sich dieser Halm entwickelte. Den siebenten Monat war die Frucht reif.

Halm 25 Zoll lang, 14 Blätter, 4 Blüthen, 3 vollständige Früchte.

No. 2.

Ohne Natron, *ohne* Chlor.

65,0	Grm.	Bachsand, geschlämmt, mit Schwefelsäure gereinigt, geglüht,		
0,018	„	Kieselsäure	kiesels. Kali	in 15 Grm. Wasser gelöst,
0,009	„	Kali		
0,02	„	salpeters. Kali		
0,1	„	kohlens. Kalk,		
0,05	„	*drittel* phosphors. Kalk,		
0,02	„	kohlens. Talkerde,		
0,06	„	basisch phosphors. Eisenoxyd (als feinstes Pulver mit etwas von diesem Sand sehr schwach geglüht),		
0,001	„	kohlens. Mangan,		
0,03	„	schwefels. Kalk.		

Als die Pflanze im 5ten Blatt stand, *noch zugesetzt:*
0,01 Grm. salpeters. Kali in 7 Grm. Wasser,
als der Boden noch gut feucht war.

Als die Pflanze im 6ten Blatt stand, waren an einem Blatt kleine *Flecken* zu bemerken, ähnlich denen, welche bei meinen Versuchen mit *Hafer* sich zeigten, *wenn zu viel Eisen* zugesetzt war, welches zugleich eine deprimirte Halmbildung zur Folge hatte. Diese Flecken fanden sich aber bei No. 1. *nicht.*

Als die Pflanze 5 Monate alt war, zeigte sie noch keine Spur von Halmbildung, nur Blätter und Nebentriebe gleichfalls ohne Halm. Die Halmbildung begann erst im *sechsten* Monat. Die Blätter auffallend glattrandig.

Die Nebentriebe zeigten sich schon, als die Pflanze im 4ten Blatt stand; sie starben aber ab, als die Halmbildung anfing.

Halm 12 Zoll lang, sehr schmächtig, *ohne Blüthe.*

Die Pflanze hatte 26 Blätter.

No. 3.

Mit *Natron* und *Kali* ohne Chlor.

Ganz dieselbe Bodenmischung wie bei 2, nur mit dem Unterschied, dass hier

0,004 Kieselsäure } kieselsaures N.
0,002 Natron }
0,005 salpetersaures Natron

zugesetzt waren.

Auch erhielt die Pflanze den Zusatz von

0,01 salpeters. Kali,

als sie im 5ten Blatt stand, wie bei 2.

Diese Pflanze zeigte vor der Halmbildung ganz dieselben Erscheinungen wie die, welche bei Versuch 2. angeführt sind, auch die Flecken und die *vorherrschende* Blätterbildung. Die Halmbildung fing auch hier erst im sechsten Monat an, nur der Wuchs kräftiger und mehr Nebentriebe wie bei 2. Die *Nebentriebe starben ab*, als die Halmbildung anfing.

Halm 21 Zoll lang.
34 Blätter.
3 Blüthen.
2 vollständige Früchte.

Bei diesem Versuch sowohl als bei den übrigen Versuchen mit Weizen zeigte sich *kein* Tropfen an der Spitze des ersten Blattkeims.

Folgerungen.

Das Natron scheint hiernach für den Weizen ein nothwendiger Stoff zu sein, und zwar in doppelter Hinsicht, nämlich zur Blüthenbildung und zur Fruchtbildung.

Der Weizen scheint nur eine geringere Menge basisch-phosphorsaures Eisenoxyd zu vertragen, als Hafer und Gerste.

Zu viel Eisen scheint die Halmbildung zu deprimiren, bei Weizen wie bei Hafer (wie aus den von mir in diesem Journal mitgetheilten Versuchen mit Hafer hervorgeht), dafür aber die Blattbildung zu vermehren.

Eine Tropfenbildung an der Spitze des Blattkeims wurde beim Weizen nicht bemerkt.

Ich werde diese Versuche wiederholen, weil die Anfangs deprimirte Halmbildung eine Abnormität ist und um dem Einwurf der Zufälligkeit zu genügen.

Versuche mit Sommergerste.

No. 1.

65	Grm.	Bachsand, gut geglüht, nicht gereinigt,		
0,018	„	Kieselsäure	als kiesels. Kali	in 15 Grm. Wasser gelöst,
0,009	„	Kali		
0,02	„	salpeters. Kali		
0,1	„	kohlens. Kalk,		
0,06	„	drittel-phosphors. Kalk,		
0,03	„	schwefels. Kalk,		
0,02	„	kohlens. Talkerde.		

Wuchs normal, 8 Blüthen, 8 vollständige Früchte. Halm 19 Zoll lang, ohne Nebensprossen.

No. 2.

65	Grm.	Bachsand, geschlämmt, mit Schwefelsäure gereinigt, geglüht,		
0,018	„	Kieselsäure	kiesels. Kali	in 15 Grm. Wasser gelöst,
0,009	„	Kali		
0,004	„	Kieselsäure	kiesels. Natron	
0,002	„	Natron		
0,02	„	salpeters. Kali		
0,005	„	„ Natron		
0,001	„	kohlens. Mangan,		
0,1	„	kohlens. Kalk,		
0,06	„	drittel-phosphors. Kalk,		
0,03	„	schwefels. Kalk,		
0,02	„	kohlens. Talkerde,		
0,06	„	basisch-phosphors. Eisenoxyd als Pulver mit etwas von diesem Sand gemengt, dann nicht ganz bis zum Glühen erhitzt.		

Halm 16 Zoll lang, normal, ohne Nebensprossen, 6 Blüthen, 6 Früchte.

No. 3.

Mit Chlor.

Ganz dieselbe Bodenmischung wie bei 2, nur mit Zusatz von 0,001 Grm. Chlornatrium.

Halm normal, 19 Zoll lang, 8 Blüthen, 8 Früchte.

No. 4.

Mit Fluor und Chlor.

Dieselbe Bodenmischung wie bei 3, nur mit Zusatz von 0,001 Grm. Fluorcalcium.

Es zeigte sich *keine* Spur von Tropfen an der Spitze des Blattkeims.

Halm 20 Zoll lang, 8 Blüthen, 8 Früchte.

No. 5.

Mit Fluor ohne Chlor.

Dieselbe Bodenmischung wie bei 4, nur *ohne* Chlornatrium.

Halm 17 Zoll lang, oberhalb dem letzten Blatt *knieförmig* gebogen, *kein* Knoten, frei aus der Blattscheide heraus.

Nur an den obersten 2 Blüthen war ein Staubbeutel sichtbar (bei den Blüthen der übrigen Versuche waren Staubbeutel an allen Blüthen sichtbar). Bei einigen Blüthen dieser Pflanze waren die Kelchspelzen aufgeblasen. Die Spitze des letzten Blattes war verwickelt.

7 Blüthen, 4 Früchte.

No. 6.

Mit Chlornatrium ohne andere Natronquelle.

Die Bodenmischung war wie bei 2, nur wurde *statt* salpeters. und kiesels. Natrons hier 1 Milligrm. Chlornatrium gegeben.

An der Spitze der Hülle des Cotyledons zeigte sich ein Tropfen, als die Spitze des Cotyledons kaum sichtbar war. Das erste Blatt ungemein üppig und hatte starke Neigung zum Niederlegen, besonders bei Sonnenschein.

Halm 18 Zoll lang, dünn, am obersten Knoten *knieförmig*, etwas niederliegend.

5 Früchte.

No. 7.

Ohne Natron, ohne Chlor.

Die Mischung wie bei 6, nur mit Weglassung des Chlornatriums.

Die beiden ersten Blätter etwas blassgrün mit gelben Streifen, die übrigen Blätter normal grün.

Halm 17 Zoll lang, *schmächtig*, übrigens normal gebildet. 6 Blüthen, 6 vollständige Früchte.

No. 8.

Mit Ackererde.

Um zu sehen, ob die bei einigen dieser Versuche beobachtete Bildung eines kleinen Tropfens (klar, farblos) eine normale Erscheinung ist bei Gerste, so wurde dieser Versuch in einem Blumentopf mit gewöhnlicher Ackererde angestellt, unter sonst gleichen Verhältnissen wie bei den andern Versuchen. Die in diese Erde eingelegten Gerstenkörner zeigten beim Keimen gleichfalls den kleinen Tropfen an der Spitze des Blattkeims. Der Tropfen ist gummihaltig.

Folgerungen.

Aus diesen Versuchen scheint zu folgen, dass die Gerste *kein* Natron bedarf, weder zur Bildung der Blüthe, noch zur Ausbildung der Frucht, wie Versuch 7 erweist. Das Natron scheint nur dienlich zu sein, um ihren Wuchs zu kräftigen.

Die Gerste unterscheidet sich hierdurch also sehr auffallend vom Hafer sowohl als vom Weizen, wogegen sich Weizen und Hafer in Hinsicht ihres Bedürfnisses für Natron wieder wesentlich verschieden verhalten, indem Hafer (nach meinen früher in dies. Journ. mitgetheilten Versuchen mit Hafer) das Natron *nicht* zur Blüthenbildung, sondern *nur zur Fruchtbildung* bedarf, der Weizen aber *zur Blüthenbildung und zur Fruchtbildung*, wie aus den Versuchen hervorzugehen scheint.

Die Gerste scheint *kein* Chlor, *kein* Fluor zu bedürfen. Chlornatrium scheint nach Versuch 3 die Anzahl der Blüthen und Früchte zu mehren — jedoch *nur*, *wenn zugleich eine andere* Natronquelle im Boden ist (vergl. Versuch 3 mit 2 und 6).

Das Fluorcalcium scheint nicht nachtheilig auf Gerste zu wirken, *wenn* Chlornatrium zugegen ist, *ohne* dasselbe wirkte Fluorcalcium nachtheilig.

XXXI.
Ueber die Wirkung des Gypses auf Vegetabilien.

Von

Claussen.

(Chem. Gaz. Nov. 1853. No. 266, p. 437.)

Vor ungefähr sechs Wochen machte ich verschiedene Versuche über die Einwirkung des schwefelsauren Kalks auf vegetabilische Substanzen. Ein Theil derselben, die ich dabei benutzt hatte, waren bei Seite geworfen und als ich ungefähr 14 Tage später meine Versuche wieder aufnahm, war ich erstaunt zu sehen, dass bei denen, die mit Gyps behandelt waren, keine Zersetzung eingetreten, während die andern völlig zersetzt waren. Unter den Gegenständen, über welche ich Versuche anstellte, befand sich eine Anzahl Kartoffeln, die von der grassirenden Krankheit befallen waren; einige davon blieben gesund bis zum heutigen Tage, die andern haben sich einige Zeit nachher völlig zersetzt. Darauf verschaffte ich mir noch einige anscheinend kranke Kartoffeln und einige rothe Rüben. Von den Kartoffeln wurde ein Theil in schwache Schwefelsäure und darauf in verdünntes Kalkwasser getaucht, ein zweiter Theil umgekehrt behandelt, und der dritte Theil unberührt gelassen. Zehn Tage später fand ich, dass die letzten, wie zu erwarten, in schneller Verfaulung begriffen waren; die, welche zuerst in Kalkwasser und dann in Schwefelsäure getaucht waren, hatten sich nahezu auch zersetzt; die aber, welche zuerst mit Schwefelsäure und dann mit Kalkwasser behandelt waren, hatten sich frisch erhalten. Beim Auseinanderschneiden fand sich, dass der kranke Theil nach Innen nicht um sich gegriffen hatte, der Wohlgeschmack war in keiner Weise beeinträchtigt, auch glaube ich nicht, dass die Keimkraft durch den erwähnten Process gelitten hat.

Aehnlich stellte sich die Einwirkung auf die Rüben heraus und sie scheint etwas Analoges mit der Galvani-

sirung der Metalle zu haben, d. h. die Substanzen gegen atmosphärische Einflüsse zu schützen. Salzsäure und andere Säuren, die ich bei andern Gelegenheiten anwendete, haben gleichen Erfolg, und es scheint nur das erforderlich zu sein, dass die anzuwendenden Agentien in Berührung mit den zu schützenden Stoffen, ein Salz bilden.

Da nun die Kartoffeln während ihres Reifens in der Erde gegen die Krankheit nicht wohl zu schützen sind, so ist es wenigstens von ausserordentlichem Vortheil, sie gegen die weitere Zerstörung durch Krankheit zu schützen, wenn sie eingeerndtet sind. Und dies scheint mir thunlich vermittelst des oben beschriebenen Processes. Ich glaube nicht, dass bei der Arbeit im Grossen sehr erhebliche Hindernisse sich entgegenstellen werden. Die angewandte Säure hielt 1 Th. Schwefelsäure auf 200 Th. Wasser, das Kalkwasser hatte die Consistenz der Milch (?).

XXXII.
Untersuchungen über die Aether.

Von

M. Berthelot.

(*Compt. rend.* Dec. 1853. p. 855.)

I. Bildung der zusammengesetzten Aether mittelst Aether und Säuren.

Schon oft ist die Frage aufgeworfen worden, ob es möglich ist den Aether, der aus Alkohol durch Elimination von Wasser entsteht, wieder in Alkohol oder wenigstens in Verbindungen überzuführen, von denen der Alkohol einen integrirenden Bestandtheil ausmacht. Diese Frage ist noch nicht erledigt, obgleich ihre Beantwortung von Wichtigkeit ist. Denn nach einer sehr verbreiteten Theorie repräsentiren sich die zusammengesetzten Aether als wasserfreie Säuren plus Aethyloxyd, d. i. ein mit Aether

isomerer oder identischer Körper. Die directe Darstellung der zusammengesetzten Aetherarten aus Aether und Säuren spricht für diese Ansicht; doch lässt sie sich auch auf andere Weise erklären.

Diese directe Darstellung gelingt, wenn man die Säure und den Aether in verschlossenen, sehr starken Röhren auf 360 bis 400° erhitzt.

Auf diese Weise habe ich den *Benzoeäther* aus Aether und Benzoesäure erhalten. Derselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch und charakteristische Eigenschaften. Er siedet bei 210° und gab bei der Analyse:

C = 72,2	die Formel verlangt	C = 72,0
H = 6,7		H = 6,7

Mit Kali und Wasser behandelt giebt er Benzoesäure und anstatt des Aethers eine flüchtige, brennbare, in Wasser lösliche Flüssigkeit, die in Berührung mit einem Tropfen eines Gemisches von Schwefelsäure und Buttersäure einen Geruch nach Buttersäureäther verbreitet; dies sind die Eigenschaften des Alkohols.

Der angewendete Aether war fünf Mal nach einander mit einem gleichen Volumen Wasser geschüttelt worden, so dass sich nach und nach die Hälfte gelöst hatte, darauf war er über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt worden. Nachdem er neun Stunden mit Benzoesäure bei 360° in Berührung gewesen war, gab er 30 p. C. Benzoeäther (16 Grm. gaben 5). Die Bildung des Benzoeäthers begann bei 300°, doch bildete er sich bei dieser Temperatur selbst nach lange fortgesetzter Einwirkung nur in geringer Menge.

Um hinsichtlich der Reinheit des angewendeten Aethers sicherer zu sein, rectificirte ich den auf die angegebene Weise gereinigten Aether, indem ich bei constanter Temperatur nur die Hälfte abdestillirte. Das Destillat wurde abermals bei constanter Temperatur destillirt, und wieder nur die zuerst übergehende Hälfte gesammelt. Der so gereinigte Aether gab, nachdem er 3 Stunden mit Benzoesäure bei 360° in Berührung gewesen war, 25 p. C. Benzoeäther.

Aether und Buttersäure bilden bei 360° (binnen 6 Stunden) *Butteräther*. Die in den Röhren enthaltene Flüssigkeit

schien bei der Destillation nur Aether, Wasser, Butteräther und Buttersäure zu geben. Uebrigens entwickelte sich kein Gas.

Aether und Palmitinsäure gaben bei 360° (binnen 9 Stunden) *Palmitinäther*, der bei 22° schmelzbar ist.

In den verschiedenen angegebenen Fällen tritt weder die Säure noch der Aether vollständig in die Verbindung ein, gleichviel ob dieser oder jene im Ueberschuss vorhanden war.

Aether und Wasser verbinden sich nicht, selbst wenn man sie bis nahe zur Zersetzung (450°?) erhitzt.

II. Directe Bildung der Aether mittelst Alkohol und Säuren.

Alkohol bildet, indem er sich mit Säuren verbindet, Aetherarten; und zwar kann diese Verbindung sowohl auf directem Wege als auch mittelst einer Mineralsäure bewirkt werden. Auf directem Wege geschicht dies leicht bei starken Säuren, aber nur langsam und unvollständig bei organischen z. B. bei der Essigsäure. Bei Einwirkung der Schwefelsäure hingegen geht die Verbindung, wie Thenard gezeigt hat, sogleich und fast vollständig vor sich.

Ich habe versucht die Aether durchgängig auf directem Wege darzustellen, indem ich in verschlossenen Gefässen anhaltend erhitzte. Folgendes habe ich beobachtet:

Bei 200 bis 250° geht die Verbindung der Alkohole mit den Fettsäuren leicht und sicher vor sich. Ich habe so bei 250° den *Methylpalmitinäther* einen krystallinischen bei 28° schmelzenden, bei 22° fest werdenden Körper dargestellt; ferner den *Aethylpalmitinäther*, welcher nach Fremy bei 21° schmilzt, bei 18° erstarrt und mit Kali wieder bei 61° schmelzende Palmitinsäure giebt; und den *Amylpalmitinäther*, einen wachsartigen, bei 9° schmelzenden Körper, der mit Kali wieder bei 61° schmelzende Palmitinsäure giebt.

Die Verbindung der Alkohole mit den Fettsäuren ist nie vollständig, weder für den Alkohol noch für die Säure. Doch ist die Bildung dieser drei Aether möglichst vollständig, wenn überschüssige Säure zugegen ist, die man dann durch Kalk und Aether abscheidet. Erhitzt man diese

drei Aether mit dem 8 bis 10fachen ihres Gewichts Palmitinsäure 14 Stunden lang bis 260°, so findet man sie nach dieser Operation vollständig unverändert.

Bei 100° habe ich binnen 30 Stunden die Aether der Benzoesäure, Essigsäure, Buttersäure (vorzüglich den der letztern) in grosser Menge dargestellt. Selbst der Stearinäther fängt nach 102 Stunden an, sich in geringer Menge zu bilden.

Fügt man in letzterem Falle Essigsäure zu dem Gemisch, so verwandelt sich die Stearinsäure binnen 102 Stunden vollständig in Aether. Diese Erscheinung kehrt bei der bekannten Wirkung der Schwefelsäure und Salzsäure wieder, nur ist der Grad der Wirkung ein anderer.

Es scheint als ob die Verbindung der Stearinsäure mit dem Alkohol durch diejenige hervorgerufen würde, welche zwischen der Essigsäure und demselben Alkohol eintritt. Dies ist ein deutliches Beispiel für die Fortpflanzung der Molekularbewegung.

Der Umstand, dass die Fettsäuren in einer selbst durch Essigsäure angesäuerten alkoholischen Flüssigkeit leicht in Aether verwandelt werden, scheint mir die Reinigung derselben oft sehr zu erschweren.

III. Ueber die Zersetzung der Aether.

Bis jetzt habe ich nur von der Bildung der Aether gesprochen. Dieselben Agentien aber, welche die Entstehung derselben bedingen, können sie auch wieder zerlegen.

Wird Wasser 102 Stunden lang mit den Aethern der Stearin- und Oelsäure bis 100° erhitzt, so fangen letztere an sich zu zersetzen und die entsprechenden Säuren werden regenerirt. Ohne Wirkung bleibt das Wasser unter gleichen Umständen auf Benzoeäther.

Essigsäure, die mit dem 2 bis 3 fachen Volumen Wasser verdünnt ist, wandelt bei 100° binnen 106 Stunden den Stearinäther merklich in Säuren um, ohne dabei Essigsäureäther zu bilden; sie zersetzt theilweise die Aether der Buttersäure und Benzoesäure unter Bildung letzterer Säuren.

Rauchende Salzsäure veranlasst binnen 106 Stunden bei 100° eine doppelte Zersetzung mit den Aethern der Essigsäure, Buttersäure, Benzoesäure und Stearinsäure. Die Säuren werden frei und es bildet sich Salzsäureäther. Diese Zersetzung ist übrigens niemals vollständig, ausser etwa bei dem Stearinsäureäther.

Man kann also, unter Einfluss der Salzsäure und selbst der Essigsäure, nach Willkür eine schwache Säure in Aether verwandeln und den Aether wieder zersetzen. Diese Verschiedenheit der Wirkung eines und desselben Körpers wird durch Anwesenheit eines Ueberschusses einmal von Wasser, das andere Mal von Alkohol bedingt. Die Quantität und Qualität der angewendeten Säuren sind natürlich auch von Einfluss.

XXXIII.
Ueber die chemische Constitution des Wolframminerals.

Von

Dr. Julius Lehmann.

Wenn ich mich trotz der vielen Untersuchungen, die über die chemische Constitution des Wolframs angestellt worden sind, von Neuem damit beschäftigte, so geschah dies nicht allein aus der Absicht einige darüber veröffentlichte Versuche genauerer Prüfung zu unterwerfen, sondern auch einen Beweis zu finden, der mit vollkommener Sicherheit darüber zu entscheiden im Stande sei.

Denn bis jetzt, so allgemein auch die von Berzelius aufgestellte Ansicht, dieses Mineral als ein neutrales Wolframiat von Eisen- und Manganoxydul zu betrachten, für die richtige angenommen wird, konnte man dennoch die von Schaffgotsch, sowie die von Margueritte darüber ausgesprochene, auf directem Wege nicht in dem Maase widerlegen, dass man diese Frage für vollständig

erörtert hätte halten können. Die eine oder andere dieser Betrachtungsweisen durch genaue quantitative Analysen, wie man es sehr leicht bei den meisten andern Mineralien im Stande ist, zu rechtfertigen, gelingt hier nur mit der von Schaffgotsch wenigstens indirect vollständig, indem der bedeutende Ueberschuss, welchen derselbe bei all seinen Analysen erhielt, und der ihn vorzüglich veranlasste, dasselbe nicht aus der Säure, sondern aus dem *Oxyd* des *Wolframs* mit *Eisen-* und *Manganoxydul* zusammengesetzt, anzunehmen, als das Resultat ungenauer Bestimmungen, wie es die Arbeiten der neuesten Zeit zur Genüge beweisen, angesehen werden muss.

Um der Ansicht Margueritte's, nach welcher der Wolfram eine Verbindung von *wolframsaurem Wolframoxyd* mit den *Oxyden* des *Eisens* und *Mangans* ist, entgegen zu treten, reicht die quantitative Analyse nicht aus, da bei dieser Zusammensetzung die Summe der Bestandtheile ziemlich genau dieselbe bleibt, wie bei der von Berzelius angenommenen. Denn die Quantität Sauerstoff, die das intermediäre Oxyd braucht, um in Wolframsäure überzugehen, ist fast ganz gleich mit der, welche die Oxyde des Eisens und Mangans hergeben müssen, wenn sie in Oxydule übergeführt werden.

Die Resultate der Versuche, die auf andere Weise erlangt wurden, um die Ueberzeugung zu bekommen, in welchen Stufen der Oxydation die drei Metalle in diesem Mineral enthalten seien, waren theilweise widersprechend, theilweise waren sie auf eine Art angestellt, unzureichend ein bestimmtes Urtheil darüber zu fällen.

Nicht allein das eigenthümliche Verhalten der beiden Oxydationsstufen des Wolframs zu denen des Eisens und Mangans in gewissen Verhältnissen, sondern auch der gleichzeitige Nachweis von Eisenoxydul und Oxyd nach der Zersetzung desselben mit Chlorwasserstoffsäure, gaben Veranlassung zu den verschiedenen Ansichten darüber.

Selbst die Operationen, welche bei Abschluss der atmosphärischen Luft ausgeführt wurden, konnten nicht maassgebend sein, aber weil durch den leichten Austausch des Sauerstoffs dieser verschiedenen Oxyde schon im Mo-

mente ihrer Zersetzung, also ohne alles Vorhandensein von Luft — ein falsches Endresultat sich herausstellen konnte.

Die letzten Arbeiten, die in dieser Beziehung gemacht wurden, sind die von Schneider*), der die Ansichten von Schaffgotsch dadurch mit Leichtigkeit direct zu widerlegen glaubte, dass er in einem Platintiegel, worin sich gröbliches Magnesitpulver befand, einen kleinern mit einer Mischung von 1 Th. Wolframpulver und 2 Th. getrocknetem kohlensauren Natron stellte, den grösseren Tiegel durch einen gut passenden Deckel verschloss, das Ganze vor dem Gebläse stark glühte und in der geschmolzenen Masse, die er in Wasser löste, nur Wolframsäure fand, *was er für unmöglich hielt*, wenn in dem Mineral ursprünglich nur das Oxyd des Wolframs gewesen wäre.

Die Kohlensäure-Atmosphäre, die durch das Glühen des Magnesits erzeugt wurde, verhinderte hierbei wohl einen Zutritt der Luft und somit auch eine höhere Oxydation auf Kosten *derselben*, wie Schneider sehr richtig bemerkt, aber keineswegs ist hierdurch, wie derselbe irrthümlich annimmt, überhaupt eine höhere Oxydation unmöglich gemacht, weil sich nach seiner Ansicht keine Substanz in der schmelzenden Masse befände, welcher das Wolframoxyd, um in die Säure übergeführt zu werden, den dazu nöthigen Sauerstoff entziehen könne.

Die Eigenschaft der Kohlensäure bei hohen Temperaturen, wenn auch nur selten, ihren Sauerstoff zur Oxydation anderer Substanzen herzugeben, scheint Schneider unberücksichtigt gelassen zu haben.

Nach heftigem Schmelzen verschiedener Mischungen von Wolframoxyd mit trockenem kohlensauren Natron in gut bedeckten Platintiegeln fand ich stets die ursprünglich braune Masse in eine vollständig weisse und somit alles Oxyd in Säure umgewandelt mit dem Natron verbunden. Um mich genau zu überzeugen, dass hier der Sauerstoff der Luft durchaus unnöthig sei, suchte ich demselben ebenfalls durch eine Kohlensäure-Atmosphäre den Zutritt

*) Dies. Journ. LX, 321.

unmöglich zu machen. Ich verfuhr hierbei ganz wie Schneider, indem ich in einen grössern Platintiegel, der gröbliches Magnesitpulver enthielt, einen kleineren Tiegel mit einer Mischung von 1 Th. Wolframoxyd und 4 Th. ganz trockenem kohlensauren Natron setzte, den ersteren gut verschloss und eine Viertelstunde lang über dem Plattner'schen Gebläse stark glühte. Es fand sich auch hier wieder eine weisse geschmolzene Masse vor, die sich im Wasser leicht löste, und aus welcher die dem Wolframoxyd ziemlich genau entsprechende Menge *Wolframsäure* gefällt wurde.

War das Glühen nicht lange genug fortgesetzt worden, so waren noch einzelne wenige Theilchen des noch nicht höher oxydirten Wolframoxydes auf der Masse zu sehen.

Die grosse Neigung dieses Oxydes sich bei Gegenwart einer Basis mit derselben zu einem wolframsauren Salz zu vereinigen, so wie überhaupt seine bedeutende Verwandtschaft zum Sauerstoff, gaben hier Voranlassung zu diesem Oxydationsprocess auf Kosten der Kohlensäure des kohlensauren Natrons.

Die Richtigkeit dieses Processes glaubte ich zuerst durch die Gewichtsdifferenz, welche das Gemisch vor und nach dem Glühen erleiden würde, nachweisen zu können, indem die Gewichtsabnahme, welche stattfand, gerade soviel betragen sollte, als die Quantität des Kohlenoxydes, die durch Zersetzung der Kohlensäure mittelst des Wolframoxydes gebildet werden musste. Da jedoch das kohlensaure Natron bei höheren Temperaturen schon an und für sich mehr oder weniger geringe Mengen seiner Kohlensäure verliert, so erhielt ich auch immer einen grösseren Gewichtsverlust und es war unmöglich, auf diese Weise genaue Resultate zu erlangen. Am leichtesten kann man sich von der höheren Oxydation des Wolframoxydes auf Kosten der Kohlensäure des kohlensauren Natrons überzeugen wenn man ein Gemisch von beiden in einem Platintiegel, der mit einem gut passenden Deckel versehen ist, in dessen Mitte sich eine kleine Oeffnung befindet, über dem Plattner'schen Gebläse heftig schmilzt. Sowie der Oxydationsprocess und somit auch die Zersetzung der

Kohlensäure beginnt, brennt das freiwerdende Kohlenoxydgas zu dieser Oeffnung heraus.

Der Beweis also, den Schneider gegen die Ansicht Schaffgotsch zu führen glaubte, könnte, wenigstens auf die Art, wie ihn derselbe anstellte, ebenso gut ein Beweis für die Richtigkeit der letzteren sein.

Zur Feststellung der chemischen Constitution des Wolframs schien es mir nothwendig, zuerst ein Reagens zu finden, welches durch seine charakteristische Einwirkung auf dieses Mineral bestimmte Anhaltepunkte darbietet, und zweitens künstliche Mischungen von Wolframsäure und Eisenoxydul zu machen und diese genau derselben Behandlungsweise auszusetzen.

Das Reagens, welches mir hierzu das zweckentsprechendste schien, war die concentrirte Schwefelsäure.

Bringt man Wolframpulver mit concentrirter Schwefelsäure zusammen und erhitzt das Gemisch, so geht nach und nach das braune Pulver in ein schön *blaues* über, welches sich bei fortgesetztem Erhitzen unter fortwährender Entwickelung von *schwefliger Säure* in ein *gelbes* umwandelt. Ist diese Veränderung vollständig eingetreten, so hört die Entwicklung von schwefliger Säure auf, und das Mineral ist vollkommen zersetzt. Beim Verdünnen mit Wasser bleibt Wolframsäure zurück, während sich in der Lösung nur Manganoxydul und *Eisenoxyd* vorfindet.

Bei diesem Process war es zuvörderst nothwendig, sich zu überzeugen: ob die erste Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das Mineral nur eine Scheidung der drei ursprünglichen Verbindungen verursache, oder ob schon im Momente der Zersetzung ein Austausch zwischen dem Sauerstoff des Wolframs und dem des Eisens und Mangans stattfinde; zu gleicher Zeit musste man sich aber auch überzeugen, wovon die Bildung der schwefligen Säure abhängig sei.

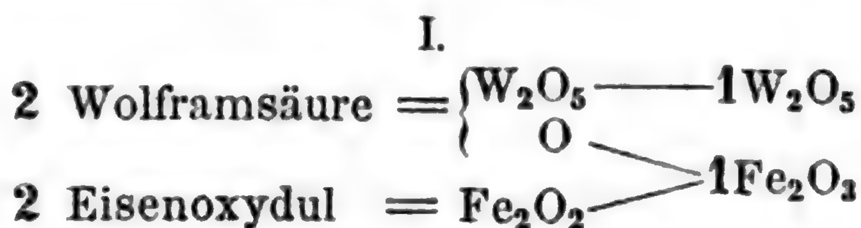
Diese Fragen konnten nur darin ihre Erörterung finden dass man sich vergewisserte: ob unter diesen Verhältnissen die Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff grösser sei, als die des Wolframs zu demselben, und ob Wolframoxyd sich auf Kosten der Schwefelsäure zu Wolframsäure oxydiren kann.

Kocht man das blaue Oxyd des Wolframs mit concentrirter Schwefelsäure, so oxydirt sich ersteres auf Kosten der letzteren nach und nach zu Wolframsäure und eine entsprechende Quantität *schwefliger Säure* entweicht.

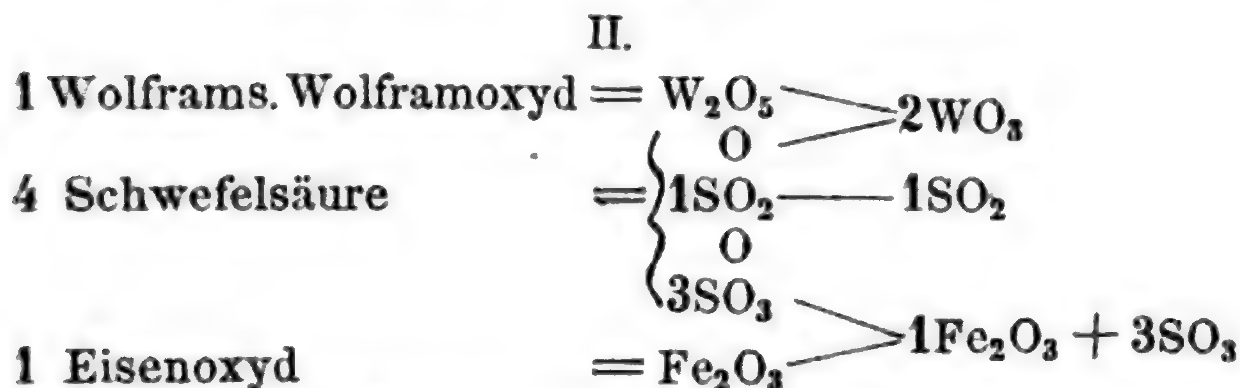
Erhitzt man ein Gemisch von fast wasserleerem Eisenvitriol und Wolframsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so geht das Eisenoxydul nach und nach auf Kosten der Wolframsäure in Oxyd über, während sich in Folge dessen in gleichem Maasse das blaue Wolframoxyd bildet, welches sich dann wieder durch Desoxydation der Schwefelsäure zu Wolframsäure oxydirt und somit eine entsprechende Quantität schweflige Säure entwickeln muss*).

Die folgenden Schemata sollen die hierbei vor sich gehenden Processe veranschaulichen.

I.



II.



Obgleich die Erscheinungen bei der Behandlung einer Mischung von Eisenoxydul und Wolframsäure mit concentrirter Schwefelsäure dieselben waren, wie sie sich bei dem natürlichen Wolfram zeigten, so konnte man dennoch nicht mit der grössten Gewissheit dafür bürgen, dass kein Wolframoxyd in letzterem erhalten und der Process in demselben gleich von Anfang an so vor sich gehe, wie er oben angegeben ist. Mit der grössten Bestimmtheit musste dies aber geschehen können, wenn man Wolfram von verschiedenem Eisengehalt, sowie Mischungen von Eisenoxydul

*) Wendet man zu diesem Versuch den gewöhnlichen wasserhaltigen Eisenvitriol an, so findet keine Einwirkung desselben auf die Wolframsäure statt.

und Wolframsäure, dem nämlichen Process bei Luftabschluss unterwarf und die dabei sich entwickelnde schweflige Säure quantitativ bestimmte. Denn da sich die verschiedenen Arten von Wolfram nur durch die wechselnden Verhältnisse, zwischen den darin befindlichen Quantitäten von Eisen und Mangan unterscheiden, der Gehalt an Wolframmetall aber fast genau derselbe bleibt, so musste auch, wenn in dem Mineral ein niederes Oxyd des Wolframs enthalten wäre, als die Wolframsäure, die Quantität der schwefligen Säure dieselbe bleiben, mochte man Ferro- oder Manganowolframe dem vorhin beschriebenen Process unterwerfen. Wurde jedoch das sich in der ersten Hälfte des Processes ausscheidende wolframsaure Wolframoxyd durch die höhere Oxydation des Eisenoxydul auf Kosten der Wolframsäure erst gebildet, so mussten auch die Quantitäten schwefliger Säure je nach dem verschiedenen Eisenoxydul im Wolfram verschieden grösser oder geringer werden.

Um mich nun hiervon vollkommen genau zu überzeugen, stellte ich folgende Versuche an.

I. Versuch.

Wolfram von Zinnwalde.

2,00 Grm. davon (so fein gepulvert, dass durch die Loupe keine glänzenden Blättchen mehr zu sehen waren) wurden ungefähr mit 40—60 Grm. ausgekochter concentrirter Schwefelsäure in einem langhalsigen Kolben, welcher in einem Sandbad auf einer Weingeistlampe stand, übergossen. Da sich das Wolframpulver seiner specifischen Schwere wegen, leicht an das Glas dicht anlegte und die zu unterst liegenden Theilchen einer vollständigen Zersetzung entgehen konnten, so brachte ich vorher immer eine hinreichende Menge gröbliches Quarzpulver in den Kolben mit hinein, welches, obgleich schon ganz frei von Eisengehalt, vorher mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen und nachher wieder getrocknet worden war. Auf diese Weise wurde das Anlegen des Wolframpulvers vollkommen verhütet, vorgüglich wenn man die Mischung während der Operation von Zeit zu Zeit in Bewegung setzte. Der Kolben war mit

einem zweifach durchbohrten Kork verschlossen, durch welchen zwei Röhren eingepasst waren, die nur ein paar Zoll tief in den Kolben hineinreichten. Die eine Röhre stand mit einem Kipp'schen Apparat, in welchem Kohlensäure entwickelt wurde, in Verbindung, die andere mit einem Varrentrapp-Will'schen Kugelapparat, worin sich Kalilösung befand, um die sich während des Processes entwickelnde schweflige Säure zu absorbiren. Ehe die Kohlensäure, welche während der ganzen Operation fortwährend den Apparat durchströmte, nach den Kolben gelangte, passirte dieselbe, damit weder Chlor noch Feuchtigkeit mit hineingebracht wurden, durch zwei Waschflaschen, von der die eine essigsaure Silberlösung, die andere concentrirte Schwefelsäure enthielt. Ausser der Zu- und Ableitungsröhre der zweiten Waschflasche war in dem Korke derselben noch eine dritte, in einen stumpfen Winkel gebogene Röhre (*r*), die nach aussen mit einem Wachskork verschlossen war, und nahe unter dem Kork endete, eingepasst. Sobald der ganze Apparat luftdicht verschlossen und längere Zeit ein Strom Kohlensäure durchgeleitet worden war, um zuerst die atmosphärische Luft vollständig daraus zu entfernen, wurde die Schwefelsäure mit dem Wolfram ins Kochen versetzt, und so lange damit fortgefahren, bis keine Spur von dem braunen Pulver, sondern nur noch gelbe Wolframsäure in dem Kolben zu sehen und somit das Mineral vollständig zersetzt war. Nach Beendigung des Processes wurde nach längerer Zeit ein Strom Kohlensäure durch den Apparat geleitet, um alle noch in demselben befindliche schweflige Säure an die in dem Kugelapparat befindliche Kalilösung zu binden.

Die Oxydationsstufe des in Lösung befindlichen Eisens zu bestimmen, wandte ich die Methode Scheerer's an, nach welcher das Eisenoxyd mittelst *Magnesit* vollständig gefällt wird, während alles Eisenoxydul in Lösung bleibt. Ich verfuhr hierbei folgendermaassen. Nachdem der Kugelapparat von der knieförmig gebogenen Röhre entfernt worden war, brachte ich die Mündung derselben in eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, verschloss den Kipp'schen Apparat, entfernte von der im Winkel ge-

bogenen Röhre (*r*) den Wachskork und saugte durch dieselbe die Auflösung in den Kolben, um die darin befindliche Schwefelsäure zu verdünnen und zu gleicher Zeit soviel als möglich zu sättigen. Ein Eindringen von Luft war hierbei unmöglich, indem immer die freiwerdende Kohlensäure des kohlensauren Ammoniaks, welche, da die Mündung der Röhre, welche aus dem Kolben in den V.-W.'schen Apparat führte (*rr*), unter der Auflösung gehalten wurde, ihren Ausweg nur durch die Röhre (*r*) nehmen konnte. Auf dieselbe Weise wie das kohlensaure Ammoniak brachte ich eine hinreichende Menge höchst fein gepulverten, in Wasser angerührten Magnesit mit hinein. Es wurde nun die Röhre (*r*) mit dem Wachskork wieder verschlossen, von Neuem Kohlensäure durch den ganzen Apparat geleitet, und die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit einige Zeit lang zum Kochen erhitzt. Es wurde dann der Kohlensäurestrom unterbrochen, die Röhre (*rr*) in den Kolben tiefer hineingeschoben und das Eisenoxyd ruhig absitzen lassen. War dieses erfolgt und die darüber stehende Flüssigkeit geklärt, so liess ich von Neuem durch den Apparat einen Strom Kohlensäure gehen, diese drückte auf die in dem Kolben befindliche Flüssigkeit und nöthigte dadurch dieselbe, ihren Ausweg durch die Röhre (*rr*) zu nehmen. In dieser Flüssigkeit war keine Spur Eisen zu finden, und es war daher dasselbe während des Processes in Oxyd übergegangen, welches sich vollständig in dem Niederschlage vorfand.

Die in dem Kugelapparat befindliche Kalilauge, welche die ganze Quantität schwefliger Säure und etwas Schwefelsäure enthielt, wurde in eine graduirte Röhre entleert und gemessen und nach der Methode von Fordos und Gelis*) die darin befindliche schweflige Säure mittelst einer titrirten Auflösung von Jod in Alkohol bestimmt.

Es wurde erhalten:

0,075 Grm. schweflige Säure.

Wird die erhaltene Quantität schweflige Säure zu Schwefelsäure berechnet und das Gewicht der letzteren von

*) Rose, Handbuch der analyt. Chemie II. S. 488.

dem der ersteren abgezogen, so erhält man die Quantität Sauerstoff, welche das Wolframoxyd der Schwefelsäure entzog, um in Wolframsäure übergehen zu können.

0,075 schweflige Säure = **0,093** Schwefelsäure.

0,093
0,075
0,018 Sauerstoff.

Würde im Wolfram ein anderes Oxyd als die Wolframsäure sein, so müssten sich auch die Quantitäten schwefliger Säure oder Sauerstoff bei diesen, wie bei allen spätern Versuchen gleich bleiben; wird aber erst während des Processes durch die höhere Oxydation des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd die Bildung von Wolframoxyd bewirkt, so muss auch die auf die oben angegebene Weise erhaltene Quantität Sauerstoff mit der übereinstimmen, welche die in den Wolframen enthaltene Menge Eisenoxydul nöthig hat, um in Oxyd übergehen zu können.

Die in **2,00** Grm. Wolfram von Zinnwalde enthaltene Menge Eisenoxydul beträgt **0,196** Grm. Diese brauchen, um in Oxyd übergeführt zu werden, **0,021** Grm. Sauerstoff. Die Differenz zwischen dieser Sauerstoffmenge und der durch die schweflige Säure berechneten beträgt nur **0,003** Grm., die wahrscheinlich nicht stattgefunden hätte, wenn nicht immer so geringe Verluste bei Bestimmung der schwefligen Säure unvermeidlich wären.

II. Versuch.

Wolfram von Neudorf am Harz. Grube Pfaffenberg.

2,000 Grm. davon wurden vollkommen genau demselben Process wie oben unterworfen und folgendes Resultat erhalten:

0,158 Grm. schweflige Säure = **0,197** Schwefelsäure.

0,197
0,158
0,039 Grm. Sauerstoff.

In **2,00** Grm. dieses Wolframs sind **0,37** Grm. Eisenoxydul enthalten, welche, um in Oxyd übergeführt zu werden, **0,041** Grm. Sauerstoff brauchen. Die durch die schweflige Säure berechnete Quantität Sauerstoff betrug **0,039** Grm., also eine Differenz von nur **0,002** Grm.

III. Versuch.

Eine Mischung von 1,6 Grm. Wolframsäure mit 0,5 Grm. Eisenvitriol (getrocknet), der 0,211 Grm. Eisenoxydul enthielt.

Bei angehender Erhitzung dieses Gemisches mit Schwefelsäure wurde die gelbe Wolframsäure augenblicklich in blaues Wolframoxyd umgewandelt, welches sich dann später wieder zu Wolframsäure oxydirte.

Es wurden erhalten:

0,090 Grm. schweflige Säure = 0,112 Grm. Schwefelsäure.

0,112
0,090
0,022 Grm. Sauerstoff.

0,211 Eisenoxydul brauchen 0,023 Sauerstoff, um in Eisenoxyd übergeführt zu werden.

Auch hier stimmt die durch Analyse gefundene Quantität Sauerstoff bis auf 0,001 Grm. mit der zusammen, welche das hier angewandte Eisenoxydul braucht, um in Oxyd überzugehen.

Aus diesen drei Versuchen lässt sich zur Genüge ersehen, dass das während des Processes zum Vorschein kommende blaue Wolframoxyd nicht ursprünglich im Wolframmineral enthalten ist, sondern sich erst in dem Maasse erzeugt, je nachdem das darin befindliche Eisenoxydul der Wolframsäure Sauerstoff entzieht, welcher dann wieder derselben durch Desoxydation der Schwefelsäure ersetzt wird. Dass die verschiedenen Quantitäten schwefliger Säure einzig und allein von den verschiedenen Gehalten der Wolframe an Eisen abhängig waren, zeigt die Uebereinstimmung mit den Sauerstoffmengen, welche durch Berechnung gefunden wurden.

Hiermit glaube ich also einen unzweifelhaften Beweis für die Ansicht, dass das Wolframmineral nur aus *Wolframsäure* und den Oxydulen des Eisens und Mangans besteht, gefunden zu haben.

Richtet man übrigens seine Aufmerksamkeit auf die Verwitterung des Wolframs, so lassen sich daraus schon einige Schlüsse auf seine chemische Constitution ziehen.

Bei dem Wolfram von Zinnwalde und Schlackenwalde, der aus schalig zusammengesetzten Krystallen besteht, findet man fast immer auf den Absonderungsflächen ein gelbbraunes Pulver, welches mit Chlorwasserstoffsäure abgewaschen werden kann und *Eisenoxyd*, *Mangan* und *Wolframsäure* enthält. Es kommen aber auch Krystalle vor, wo die Verwitterung so weit vorangeschritten ist, dass manchmal ein ganzer Theil eines Krystalles seine ursprünglich schwarze Farbe und den Diamant- oder Fettglanz vollständig verloren und sich in eine dichte erdige, gelbröthliche Masse umgewandelt hat, aus der man mittelst Kalilauge die Wolframsäure ausziehen kann und Mangan und Eisenoxyd zurückbleiben. Digerirt man Wolframpulver mit Kalilauge, so lassen sich immer 1—2 p. C. Wolframsäure ausziehen; behandelt man dasselbe mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte, so erhält man stets die deutlichste Reaction von dem durch Verwitterung in Oxyd übergegangenen Eisenoxydul.

Manchmal kann man bei sehr verwitterten Krystallen *Eisenoxyd* neben ausgeschiedener graugelber Wolframsäure deutlich erkennen.

Die Verwitterung des Wolframs besteht also im Wesentlichen nur in einer Umwandlung des Eisenoxyduls in Oxyd, und des Manganoxyduls in Manganoxydoxydul, womit zu gleicher Zeit die vollständige Trennung der Wolframsäure von ersterem verknüpft ist, so dass man mittelst kalter Chlorwasserstoffsäure leicht das Eisenoxyd, und mit Kalilauge die Wolframsäure ausziehen kann.

Da man nun aus verwittertem Wolfram mittelst Chlorwasserstoffsäure nur Eisenoxyd, aus unverwittertem hingegen bloss Eisenoxydul erhält, so lässt sich hierdurch schon mit Bestimmtheit beweisen, dass das Eisen im Wolfram ursprünglich als *Oxydul* enthalten ist

Vauquelin und Margueritte, welche sich mit der Erforschung der chemischen Constitution des Wolframs beschäftigten, erhielten bei der Behandlung des Wolframpulvers mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte bei Abschluss der Luft immer einen Theil Eisen als Oxyd in

Lösung. Sie glaubten sich dadurch berechtigt, die Ansicht auszusprechen: dass die Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf das Wolframpulver in der Kälte das Eisen, in seinem ursprünglichen Zustand, nämlich ihrer Ansicht nach, als Oxyd ausscheide, welches dann in der Hitze auf seine Kosten das darin angenommene wolframsaure Wolframoxyd zu Wolframsäure oxydire, und dadurch zu Ende der Operation als Eisenoxydul zum Vorschein käme.

Das Vorfinden von Eisenoxyd nach der Behandlung des Wolframs mit Chlorwasserstoffsäure in der Kälte bestand nicht in einer ungenauen Operation dieser Chemiker, wie man behauptete, sondern in der Unkenntniss, dass das Eisenoxyd zuerst durch Verwittern des Wolframs entsteht, und sich schon in der Kälte löst, weil es sich in einem losen Zustande befindet.

Die Ansicht Schneider's, dass der Magnesia- und Kalkgehalt, welcher in verschiedenen Wolframen gefunden worden ist, als zur Zusammensetzung dieses Minerals gehörig betrachtet werden muss, ist durchaus unrichtig, indem dieselben als selbstständiges Mineral, bestehend aus wolframsaurem Kalk und wolframsaurer Magnesia, dessen quantitative Analyse ich im nächstem Hefte dieses Journals veröffentlichen werde, in den Wolframkrystallen auftritt.

XXXIV.
Wiederholte Prüfung amerikanischer Mineralien.

Von

J. Lawr. Smith und **George J. Brush.**

(Sillim. Amer. Journ. Vol. XVI. No. 48. Nov. 1853, p. 365.)

(Fortsetzung von Bd. LX, p. 282.)

27. *Danburit.*

Dieses Mineral hat sich bisher nur an einer Lokalität in Amerika (Danbury, Connect.) gefunden. Shepard, der

es zuerst beschrieb, betrachtete es als ein wasserhaltiges Kali-Kalkerde-Silicat; später fand Dr. Erni, dass Borsäure wesentlich zu dessen Zusammensetzung gehöre und dass sich auch eine nicht unbeträchtliche Menge Alkalien darin vorfinden. Da die Analysen der beiden Verf. von letztern Substanzen nur Spuren nachweisen, so ist es möglich, dass Erni's Alkalien aus den den Danburit oft verunreinigenden Feldspathkörnern herrührten. Die neuen Analysen gaben folgendes Resultat:

	1.	2.	3.	4.	Shepard.		Erni.
$\dddot{Si}$	48,10	48,20	—	—	56,00		49,74
$\bar{\bar{Al}}$ $\bar{\bar{Fe}}$	0,30	1,02	—	—	1,70		2,11
$\ddot{Mn}$	0,56				J? 0,85		
$\dot{Ca}$	22,41	22,33	22,22	22,11	28,33		22,80
$\dot{Mg}$	0,40	—					1,98
$\dddot{B}$	27,73	27,15					9,24
Glühverlust	0,50	0,50			8,0	$\dot{K}$	4,31
	100	90,20			$\dot{K}$ 5,12	$\dot{Na}$	9,82

Diese Analysen geben das Sauerstoffverhältniss von $\dddot{Si} : \dddot{B} : \dot{Ca} = 4 : 3 : 1$, also $\dot{Ca}_3\dddot{B}_3\dddot{Si}_4$. Nimmt man mit Berzelius an, dass nur Kalkerde Basis ist, so wird die Formel $2\dot{Ca}\dddot{Si}_2 + \dot{Ca}\dddot{B}_3$, gesteht man aber mit Rammelsberg der Borsäure basische Eigenschaften zu, so wird die Formel $\dot{Ca}_3\dddot{Si}_2 + \dddot{B}_3\dddot{Si}_2$. Die Verf. halten letztere für die wahrscheinlichere.

Verglichen mit dem Datolith ($\dot{Ca}_6\dddot{Si}_2 + \dddot{B}_3\dddot{Si}_2 + 3\dot{H}$) hat der Danburit dieselbe Formel weniger 3 At. Kalkerde und 3 At. Wasser.

Bei der Analyse haben Sm. und Br. besondere Aufmerksamkeit auf die Alkalien verwendet, aber bei dreimaliger Zersetzung des Minerals durch Fluorwasserstoff wurde niemals eine Spur davon gefunden. Die Borsäure wurde aus dem Verlust berechnet, nachdem die Kieselsäure durch Schmelzen mit Soda genau bestimmt war.

Die untersuchten Stücke gehörten zu den schönsten, die gefunden sind, und waren von Hr. Brush vom Fundort selbst entlehnt.

28. *Carrollit, ein Kupfer-Linnäit.*

Findet sich in Finksbury, Grfsch. Carroll, Maryland, und ist von W. L. Faber (Sillim. Journ. 2. Ser. XIII, 418) als neue Species beschrieben. Derselbe gab als Zusammensetzung:

S	27,04
Co	28,50
Ni	1,50
Cu	32,99
Fe	5,31
As	1,82
$\dddot{Si}$	2,14

Daraus die Formel 2CoS + CuS.

Diese Zusammensetzung erschien, als Subsulphuret von R_4S_3, sehr ungewöhnlich, und die Verf. analysirten daher eine Portion desselben, nachdem sie es von dem beigemengten Kupferkies sehr sorgfältig befreit hatten. Es hatte metallischen Glanz, stahlgraue Farbe, unebenen Bruch ohne deutliche Anzeigen einer Spaltbarkeit, Härte = 5,5, spec. Gew. = 4,85. (In Dana's Mineralogie muss bei Angabe des spec. Gewichts des Linnäits ein Druckfehler sein, denn derselbe hat nie ein höheres spec. Gew. als 5,0.)

In 100 Th. bestand das Mineral aus:

	1.	2.	3.
S	41,93	40,94	40,99
Co	37,25	38,21	37,65
Cu	17,48	17,79	19,18
Ni	1,54	1,54	1,54
Fe	1,26	1,55	1,40
As	Spuren	Spuren	Spuren
	99,46	100,03	100,76

Substituirt man für Eisen, Nickel und Kupfer Kobalt, so erhält man den Linnäit. Das obige Mineral ist also ein Kupfer-Linnäit und gleicht am meisten dem von Riddarhyttan. Es ist ein sehr bemerkenswerthes Mineral, da es das einzige Beispiel von Isomorphismus des Kupfers und Kobalts im Mineralreich ist.

29. *Thalit, identisch mit Saponit.*

Dieses von D. D. Owen an der Nordküste des oberen Sees gefundene Mineral ist in Mandelsteintrapp einge-

wachsen. Es wurde Thalit genannt und darin ein neues Element, Thalium, vermuthet. Indess zeigte sich bei sorgfältiger Prüfung einer von Dr. Owen selbst übergebenen, so wie einer kleinen von Genth überschickten Probe der neuen Erde und ein wenig des Thalits, dass das Mineral nur Saponit ist. Einige der von Owen angeführten Reactionen des Thalits, z. B. die Chlorentwicklung mit Salzsäure und die Fällung mit neutralem bernsteinsauren Ammoniak, konnten nicht aufgefunden werden. Die grasgrüne Färbung der salzsauren Lösung erklärt sich durch eine äusserst geringe Beimengung von Chromchlorid.

Die Resultate der Analyse sind:

	1.	2.
S̈i	45,60	48,89
Äl	4,87	7,23
F̈e	2,09	2,46
Ċa	1,07	—
Ṁg	24,10	24,17
K̇, Ṅa	0,45	0,81
Ḣ	20,66	15,66
Mn	Spuren	Spuren
	98,84	99,22

No. 1. war von Dr. Owen.

No. 2. von Dr. Genth.

In seinen physikalischen Eigenschaften stimmt das Mineral eben so wie in der Zusammensetzung mit dem Saponit überein.

30. *Hudsonit, ein Augit.*

Diese Species ist von Prof. L. C. Beck (*Mineralogy of N.-York*, p. 310) zuerst beschrieben und nachmals als ein Augit, in welchem ein Theil Kieselsäure durch Thonerde vertreten ist, bezeichnet worden. Beck und Brewer erhielten bei ihrer Analyse:

	Brewer.	Beck.
S̈i	36,94	37,90
Äl	11,22	12,70
Ḟe	36,03	36,80
Ṁg	2,24	—
Ṁn	—	1,92
Ċa	12,71	11,40

Bei einer neuen Analyse ergab sich ein bemerkenswerther Gehalt an Alkalien. Das untersuchte Mineral rührte von Hrn. Silas R. Horton, der es von Prof. Beck erhielt, her und gab folgendes Resultat:

	1.	2.
$\dddot{Si}$	39,30	38,58
$\dddot{Al}$	9,78	11,05
$\dot{Fe}$	30,40	30,57
$\dot{Mn}$	0,67	0,52
$\dot{Ca}$	10,39	10,32
$\dot{Mg}$	2,98	3,02
$\dot{K}$	2,48	4,16
$\dot{Na}$	1,66	
Glühverlust	1,95	1,95
	99,61	100,17

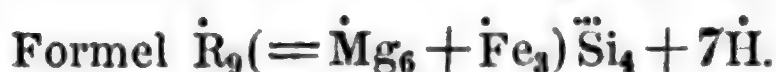
Formel $\dot{R}_3 \left\{ \begin{matrix} \dddot{Al} \\ \dddot{Si} \end{matrix} \right\}_2$

31. *Jenkinsit.*

Das grüne Mineral, welches als sammtartiger Ueberzug auf Magnetit in O'Neil's Grube (Grfsch. Orange, N.-Y.) vorkommt und von Shepard als neu beschrieben ist, besteht, wenn es sehr sorgfältig von Magnetit durch einen magnetischen Eisenstab befreit ist, in 100 Theilen aus folgenden Bestandtheilen:

$\dddot{Si}$	38,97	37,42
$\dot{Fe}$	19,30	20,60
$\dot{Mn}$	4,36	4,05
$\dot{Mg}$	22,87	22,75
$\dddot{Al}$	0,53	0,98
$\dot{H}$	13,36	13,48
	99,39	99,28

Sauerstoffverhältniss von $\dddot{Si} : \dot{R} : \dot{H}$
$4 : 3 : 2^1/_3$



Formel $\dot{R}_9 (= \dot{Mg}_6 + \dot{Fe}_3) \dddot{Si}_4 + 7\dot{H}$.

Die Zusammensetzung des Minerals stimmt bis auf 1 Atom Wasser und den grössern Gehalt an Eisenoxydul mit der des Serpentins überein, die Eigenschaften ähneln denen des Hydrophits.

32. *Lazulith.*

Findet sich sehr reichlich in der Grfsch. Sinclair, N.-C., der einzigen Fundstätte in Amerika. Das spec. Gew. ist = 3,122. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

		Sauerst.		Sauerst.
$\ddot{\dot{P}}$	43,38	24,31	44,15	24,74
$\dddot{Al}$	31,22	14,59	32,17	15,03
$\dot{Fe}$	8,20	1,84	8,05	1,79
$\dot{Mg}$	10,06	4,02	10,02	4,01
$\dot{H}$	5,68	5,05	5,50	4,89
$\dddot{Si}$	1,07		1,07	

Daraus lässt sich die Formel $2(\dot{Mg}, \dot{Fe})_3\ddot{\dot{P}} + \dddot{Al}_5\ddot{\dot{P}}_3 + 5\dot{H}$ herleiten, welche 1 At. Thonerde und 1 At. Wasser weniger als Rammelsberg's Formel enthält.

Im spec. Gew. und der Zusammensetzung scheint das Mineral mit der Varietät von Gratz identisch zu sein.

Die Phosphorsäure wurde von der Thonerde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Kieselsäure getrennt, welches die einzig zuverlässige Methode ist, wie die Verf. behaupten.

33. *Cyanit.*

Mit dem vorher erwähnten Lazulith findet sich ein sehr schöner Cyanit, dessen Zusammensetzung ist:

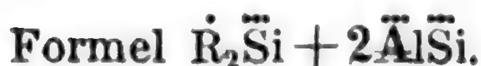
$\dddot{Si}$	37,60
$\dddot{Al}$	60,40
$\dddot{Fe}$	1,60

also übereinstimmend mit der Formel $\dddot{Al}_3\dddot{Si}_2$.

34. *Eläolith.*

Der unter dem Namen fleischrother Feldspath eine Zeit lang bekannt gewesene Eläolith von Magnet-Cove in Arkansas hat dichten Bruch, Fettglanz, Härte 6, spec. Gew. 2,65 und besteht aus:

$\dddot{Si}$	44,46
$\dddot{\bar{Al}}$	30,97
$\dddot{\bar{Fe}}$	2,09
$\dot{Ca}$	0,66
$\dot{Na}$	15,61
$\dot{Na}$	5,91
Glühverlust	0,95



Formel $\dot{R}_2\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$.

Das Mineral wurde von Hrn. Markoe aus Washington geliefert; es enthält den dichten Thomsonit (Ozarkit).

35. *Spodumene.*

Die frühern Analysen der Spodumene von Norwich und Sterling, Mass., welche Brush bekannt gemacht, wurden noch einmal revidirt, weil die Bestimmung der Alkalien als schwefelsaure Salze in Gesammtheit und die Berechnung der einzelnen Alkalien daraus zu grossen Irrthümern verleitet. Es wurde daher in nachstehenden Analysen das Lithion nach Rammelsberg's Methode abgeschieden.

Die Analyse ergab:

$\dddot{Si}$	64,04	63,65	63,90
$\dddot{\bar{Al}}$	27,84	28,97	28,70
$\dddot{\bar{Fe}}$	0,64		
$\dot{Ca}$	0,34	0,31	0,26
$\dot{Li}$	5,20	5,05	4,99
$\dot{Na}$	0,66	0,82	0,80
$\dot{K}$	0,16		
Glühverlust	0,50	0,50	0,60
	99,38	99,30	99,25
Magnesia	Spuren.		

Formel $\dot{R}_3\dddot{Si}_2 + 4\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}_2$.

Zur Analyse wurden die schönen Krystalle von Norwich gewählt, sie stimmen also mit denen von Utö und Tyrol überein (s. dies. Journ. LVI, 317).

Bei einer spätern Untersuchung des Spodumens von Sterling (Mass.) fand Rammelsberg 4,5 p. C. Kali und ein Sauerstoffverhältniss von $\dot{R} : \dddot{\bar{R}} : \dddot{Si} = 1 : 5 : 12$. Aber aus den Angaben Rammelsberg's über die Beschaffen-

heit des von ihm untersuchten Minerals geht hervor, dass er keinen reinen Spodumen vor sich hatte, denn der ganz reine Spodumen von Sterling ist grünlich-grau, sehr glänzend, dicht, vollkommen spaltbar und von 3,182 spec. Gew. Seine Zusammensetzung stimmt völlig mit dem Sauerstoffverhältniss $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si} = 1 : 4 : 10$, was nachstehende Analyse bezeugt:

$\dddot{Si}$	64,50
$\dddot{Al}$	25,30
$\dddot{Fe}$	2,55
$\dot{Ca}$	0,43
$\dot{Mg}$	0,06
$\dot{Li}$	5,65
$\dot{K}$ und $\dot{Na}$	1,10
Glühverlust	0,30
	99,89

36. *Petalit.*

Ein Specimen von Bolton, Mass., gab folgendes Resultat bei der Analyse:

	1.	2.
$\dddot{Si}$	77,95	77,90
$\dddot{Al}$	16,63	15,85
$\dddot{Fe}$	0,62	0,51
$\dot{Mg}$	0,21	0,26
$\dot{Li}$	3,74	3,52
$\dot{Na}$	0,48	0,53
$\dot{K}$ und $\dot{Ca}$	Spuren	Spuren
Glühverlust	0,60	0,70
	100,23	99,37

In No. 1. ist der Sauerstoffgehalt von $\dot{R} : \dddot{R} : \dddot{Si}$

$= 1,12 : 3,92 : 20$

In No. 2. $= 1,08 : 3,74 : 20$

d. i. nahezu $= 1 : 4 : 20$

Demnach Formel $\dot{R}_3\dddot{Si}_4 + 4\dddot{Al}\dddot{Si}_4$.

XXXV.
Notizen.

1) *Historische Notiz, die gelbe salpetrigsaure Kobaltverbindung und die Scheidung von Kobalt und Nickel betreffend.*

Die von St.-Èvre (dies. Journ. Bd. LIV, pag. 84 und ausführlicher Bd. LVIII, pag. 185) beschriebene gelbe Kobaltverbindung, welcher nach dessen Analyse die Formel $2(N_2O_8, CoO, KO)HO$ zukommt, ist bereits mehrere Jahre vor St.-Èvre vom Prof. Fischer in Breslau beobachtet und zuerst bei Gelegenheit der Analyse des Braunauer Meteoreisens (Pogg. Ann. LXXII, 477) erwähnt, dann aber in seiner Abhandlung „Ueber die salpetrichtsauren Salze" (Pogg. Ann. LXXIV, 115 [1848], in kurzem Auszuge auch dieses Journal XLVI, p. 318) beschrieben worden. Der Verf., welcher die Verbindung nicht analysirt hat, betrachtete dieselbe als salpetrichtsaures Kobaltoxydkali und verglich die Eigenschaften derselben mit denen der entsprechenden löslichen Nickelverbindung. Auf das verschiedene Verhalten beider gründete er bereits 1847 den Vorschlag zu einer neuen Trennungsmethode beider Metalle. Die Lehrbücher der analytischen Chemie haben bis jetzt von dieser Methode noch keine Notiz genommen, obwohl dieselbe nach den Versuchen von Köttig (dies. Journ. LXI, 33) und Stromeyer (dies. Journ. LXI, 41) an Genauigkeit und Bequemlichkeit vielleicht von keiner andern Methode zur Scheidung beider Metalle übertroffen wird. Herrn Köttig war der Vorschlag Fischer's bei Anstellung seiner Versuche unbekannt und er wurde erst durch die Erwähnung desselben in Stromeyer's oben angeführter Abhandlung, worin sie als die von Fischer vorgeschlagene Methode empfohlen wird, darauf aufmerksam gemacht, dass das Princip der von ihm versuchten Scheidungsmethode nicht neu sei.

Es scheint Pflicht gegen den verewigten Verfasser, die Stellen der Fischer'schen Abhandlungen, welche die

neue Scheidungsmethode betreffen, bei dieser Gelegenheit vollständig mitzutheilen.

In der Abhandlung über die Analyse des Braunauer Meteoreisens von Duflos und Fischer (Pogg. Ann. LXXII, 477) heisst es in einer Anmerkung: „Indem wir — — — — die Gegenwart von Kobalt erkannten und zur Scheidung desselben vom Nickel schreiten wollten, erinnerte ich mich einer vor langer Zeit (1830) gemachten Beobachtung, nach welcher salpetrichtsaures Kali das Kobalt aus der Auflösung als ein gelbes unlösliches Pulver — ein Doppelsalz — niederschlägt. Da ich nun bei einer nähern Untersuchung fand, dass diese Reaction des salpetrichtsauren Kalis vollkommen dazu sich eignet, um Kobalt und Nickel vollständig zu trennen, so wandten wir dieses Verfahren bei unserer Untersuchung an. Dieses Verfahren zeichnet sich sowohl durch seine Einfachheit als Leichtigkeit vor allen andern aus, indem es einzig und allein darin besteht, dass man zu der salpeter- oder salzsauren Lösung beider Metalle eine gesättigte Auflösung von salpetrichtsaurem Kali im Ueberschuss setzt, wodurch sofort oder nach einiger Zeit — je nach der Concentration der Auflösungen — der grösste Theil des Kobalts gefällt wird. Um vollends jede Spur abzuscheiden, wird die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft und der Rückstand in Wasser, mit etwas Aetzammoniak versetzt, aufgelöst. Das Kobalt bleibt dann als gelbes Pulver ungelöst. Ueber das Nähere dieser Scheidung — in der Folge."

Die zweite bezügliche Stelle befindet sich in Pogg. Ann. LXXIV, 115.

Nachdem der Verf. das „salpetrichtsaure Nickeloxydkali" als eine in Wasser leicht lösliche, das „salpetrichtsaure Kobaltoxydkali" aber, das sich beim Vermischen einer Kobaltlösung mit salpetrigsaurem Kali abscheidet, als eine gelbe, in Wasser ganz unlösliche Verbindung bezeichnet hat, schliesst er seine Abhandlung mit folgenden Worten:

„Das salpetrigsaure Kali ist daher nicht nur ein sicheres und empfindliches Reagens für Kobalt, indem es in einer Auflösung von $^{1}/_{1000}$ Kobalt sofort und in einer von $^{1}/_{2000}$ nach wenigen Stunden diesen gelben Niederschlag bewirkt, sondern es eignet sich auch, wie eingangs erwähnt worden ist, zur Scheidung des Kobalts von Nickel und wohl von allen andern Metallen, mit denen es in einer Auflösung enthalten ist, da diese Metalle mit der salpetrichten Säure entweder keine oder eine leicht lösliche Verbindung bilden. Dazu kommt noch, dass dieses Kobaltsalz, auch von Säuren und Ammoniak bei mittlerer Temperatur kaum angegriffen, aufgelöst wird, wodurch, wenn, um die letzte Spur Kobalt abzuscheiden, das Filtrat von dem Niederschlage zur Trockne verdampft worden ist, die in dem Rückstand enthaltenen fremden Metalloxyde, Nickeloxyd etc. leicht davon getrennt werden können. Jedenfalls verdient es wohl einer näheren Prüfung, ob dieses Verfahren, um Kobalt von Nickel zu trennen, nicht den bisherigen sehr complicirten und weitläufigen an die Seite gesetzt, oder gar vorgezogen zu werden verdiene. Breslau, den 8. Febr. 1848."

Die von dem Verfasser hier gewünschte nähere Prüfung wird der Gegenstand fortgesetzter Arbeiten des Hrn. Köttig sein.

---

2) *Beiträge zur analytischen Chemie.*

Von J. Lawrence Smith.

(Sill. Amer. Journ. XVI. No. 48. Nov. 1853. p. 373.)

1. *Einwirkung der Salpetersäure auf Chlornatrium und Chlorkalium.* — Als 40 Grm. Salpetersäure mit 6 Grm. Chlorkalium mässig gekocht wurden, fand sich nach 20 Minuten keine Spur Chlor mehr in der Flüssigkeit. Eben so geschieht es mit Chlornatrium. Die Zersetzung der salpetersauren Alkalien durch Salzsäure geht nicht so schnell vor sich und wird erst vollständig, wenn zu wiederholten Malen mit grossem Ueberschuss von Salzsäure zur Trockne verdampft wird.

2. *Einwirkung der Oxalsäure auf salpetersaure und Chlor-Alkalien.* Bei der Behandlung der in Wasser gelösten sal-

petersauren Salze der Alkalien und Magnesia mit Oxalsäure, um sie in kohlensaure Salze zu verwandeln, erstaunte der Vf. über die reichliche Entwickelung von Salpetersäure selbst unter 100°, und überzeugte sich, dass wenn krystallisirte Oxalsäure im Ueberschuss zu Salpeter gesetzt wird das Gemenge bei Wasserbadwärme in's Schmelzen geräth, bei 55—68° C. Gasblasen entwickelt, die aus salpetriger Säure und Kohlensäure bestehen, und nach mehrmaliger Erneuerung des Wassers und Verdampfung zur Trockne vollständig die Salpetersäure verliert*).

Eben so verhielten sich die Chloralkalien, nur blieb bisweilen eine Spur Chlornatrium zurück.

Die schwefelsauren Alkalien werden durch Oxalsäure gar nicht oder nur sehr wenig zersetzt und eine Methode, freie Schwefelsäure auf diese Weise zu ermitteln, gelang nicht.

---

3) *Verbindungen der Oxalsäure mit den Oxyden des Zinns.*

Von S. Hausmann und J. Löwenthal.

(Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 104.)

1. *Oxalsaures Zinnoxydul.* Metallisches Zinn wird von Oxalsäure in der Wärme nicht gelöst. Wässrige Zinnchlorürlösung giebt mit Oxalsäure einen weissen krystallinischen Niederschlag und fast alles Zinn ist aus der Flüssigkeit niedergeschlagen. Das Salz ist luftbeständig, in kaltem und heissem Wasser sehr wenig, in Oxalsäure gar nicht löslich, löst sich aber leicht in warmer Salz- oder Salpetersäure, eben so in Ammoniaksalzen. Bei 160° behält das Salz noch 2—3 p. C. Wasser zurück. Es besteht aus $3\dot{Sn}\ddot{\text{C}} + \dot{H}$.

2. *Oxalsaures Zinnoxydul-Kali* bildet sich, wenn frisch gefälltes oxalsaures Zinnoxydul in einer concentrirten heissen Lösung neutralen oxalsauren Kalis gelöst wird. Es stellt wasserhelle Prismen dar, leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich, schmeckt auffallend süss, röthet

---

*) Die Methode der Trennung der Alkalien von der Magnesia, wie sie oben angegeben ist, wird in Mitscherlich's Laboratorium schon seit 9 Jahren angewendet. D. Redact.

Lakmuspapier und besteht aus $\dot{K}\ddot{\overline{C}} + \dot{Sn}\ddot{\overline{C}} + \dot{H}$. — Ein analoges Salz erhält man auch mit Natron.

3. *Oxalsaures Zinnoxydul-Ammoniak* wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung beider Salze ausgeschieden in sternförmig gruppirten Nadeln, die leicht löslich in Wasser sind, verwittern und süss schmecken. Die concentrirte Lösung scheidet bei längerem Stehen oxalsaures Zinnoxydul aus. Das Salz besteht aus $N\dot{H}_4\ddot{\overline{C}} + \dot{Sn}\ddot{\overline{C}} + \dot{H}$.

4. *Oxalsaures Zinnoxyd* scheidet sich aus der wässrigen Lösung des Zinnoxyds in Oxalsäure, beim Verdampfen in glänzenden Blättchen aus, die wechselnde Mengen Zinnoxyd enthalten und durch öfteres Umkrystallisiren ganz zerlegt werden. Die mit Zinnoxyd nicht ganz gesättigte Lösung wird am Licht blau, im Dunkeln wieder farblos, die gesättigte Lösung ist milchig und giebt beim Eindampfen keine Krystalle sondern eine gallertartige Masse, welche, fein zerrieben, ein lösliches Pulver von wechselnder Zusammensetzung liefert.

Viele neutrale Salzlösungen verursachen in der Lösung des oxalsauren Zinnoxyds weisse in Wasser lösliche Niederschläge; eben so Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure. Auch die Alkalien und deren kohlensaure Salze verhalten sich so; aber die Niederschläge werden unlöslich, wenn sie mit dem Fällungsmittel längere Zeit in Berührung sind oder damit erwärmt werden. Die Niederschläge trocknen zu gummiähnlichen Massen ein, die in Wasser fast unlöslich sind und durch dasselbe zersetzt werden. Sie enthalten, auch auf verschiedene Weise gewonnen, durchschnittlich auf 6 At. $\ddot{Sn}$ 1 At. $\ddot{\overline{C}}$.

Oxalsaures Manganoxydul, durch Zersetzen von kohlensaurem Manganoxydul mittelst Oxalsäure erhalten, ist bei 100° getrocknet ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $\dot{Mn}\ddot{\overline{C}} + 2\dot{H}$.

Oxalsaures Kupferoxyd, aus Kupfervitriol durch Oxalsäure ausgefällt, besteht aus $\dot{Cu}\ddot{\overline{C}} + \dot{H}$.

---

4) *Verbindungen des Eisenoxyds mit Salpetersäure.*

Von S. Hausmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 109.)

Das nach der Vorschrift Schönbein's (Pogg. Ann. XXXIX, 141.) dargestellte salpetersaure Eisenoxyd erhielt der Vf. aus der salpetersauren Mutterlauge in prismatischen Krystallen, die zwischen Fliesspapier gepresst, mit kohlensaurem Baryt zersetzt wurden. Sie gaben die Zusammensetzung $\dddot{\overline{Fe}}\overset{\because\because}{N}_3 + 12\dot{H}$.

Ein basisches Salz von ochergelber Farbe wurde folgendermaassen erhalten: eine concentrirte salpetersaure Eisenoxydlösung wurde mit so viel Wasser bis sie hellrothgelb geworden, vermischt, gekocht und dann mit Salpetersäure versetzt. Das basische Salz löst sich in verdünnter Salpetersäure schwer, in Wasser leicht zu einer im durchfallenden Licht klaren, rothen, bei auffallendem trüben Flüssigkeit und besteht, mit Weingeist ausgewaschen und trocken gepresst, aus $\dddot{\overline{Fe}}_8\overset{\because\because}{N}_2\dot{H}_3$.

Ein anderes basisches Salz von ochergelber Farbe bildet sich beim längern Erhitzen einer salpetersauren Eisenoxydlösung mit wenig Säureüberschuss, die sehr verdünnt worden ist. Die Zusammensetzung war $36\dddot{\overline{Fe}}$, $1\overset{\because\because}{N}$, $48\dot{H}$, wahrscheinlich ein Gemenge von Eisenoxydhydrat mit einem basischen Salze.

Behandelt man überschüssiges Eisen mit Salpetersäure, so entsteht ein rostfarbener Niederschlag, der in kalter und warmer Salpetersäure sehr schwer, etwas in Wasser, leicht in Salzsäure sich löst. Er besteht aus $\dddot{\overline{Fe}}_8\overset{\because\because}{N} + 12\dot{H}$.

---

5) *Pasiver Zustand des Nickels und Kobalts.*

Von M. J. Nicklès.

(*Sillim. Americ. Journ. of Sc. XVI.* No. 48. p. 347.)

Die merkwürdige Eigenthümlichkeit des Eisens, dass es in Berührung mit rauchender Salpetersäure weniger oxydabel wird, ist seit ihrer Entdeckung durch Keir von verschiedenen Gesichtspunkten aus durch Herschel, Fa-

raday, Schönbein, Buff, de la Rive, Andrews, Monsson, Millon, Beetz und Bollmann untersucht worden. Dabei hat sich herausgestellt, dass Eisen nicht blos in Berührung mit rauchender Salpetersäure passiv wird, sondern auch wenn man es in der Lampenflamme blau anlaufen lässt oder mit einer Platinplatte berührt, während es in nicht rauchende Salpetersäure getaucht ist. Dasselbe geschieht, wenn Eisen mit dem positiven Pol einer galvanischen Batterie verbunden ist. Dann entwickelt sich von ihm aus Sauerstoff, es bleibt in verdünnter Salpetersäure unangegriffen und fällt nicht mehr aus Kupfervitriol Kupfer. Nimmt man es aber aus der Säure und taucht es in Wasser, so wird es wieder activ.

Aehnliches Verhalten in grösserer oder geringerer Ausdehnung lässt sich auch an den zu Draht gezogenen Nickel und Kobalt beobachten. Ich habe von H. Sainte Claire-Deville den von ihm selbst bereiteten und analysirten Draht jener chemisch reinen Metalle bekommen und damit Versuche angestellt.

In rauchender Salpetersäure werden beide Metalle passiv, aber nur kurze Zeit hindurch. Jedoch wird die Passivität dauernd, wenn man die an einer Flamme blau angelaufenen Drähte noch heiss in jene Säure taucht. Dann verhalten sie sich ganz wie passives Eisen, nur sind sie weniger negativ als in rauchender Salpetersäure. Sie können auch ihren passiven Zustand activem Eisen mittheilen, welches sich in nicht rauchender Salpetersäure befindet, und demnach die heftige Einwirkung dieser Säure aufhalten.

Platin ist stets negativ gegen die drei Metalle im passiven Zustand und jedes der letztern ist negativ zu demselben Metall im activen Zustande.

Die von Schönbein entdeckte Unangreifbarkeit des Eisens im Kupfervitriol bewährte sich nicht ausserhalb des galvanischen Stroms; bei allen meinen Versuchen wurde das passive Eisen schnell mit metallischem Eisen (soll wohl heissen Kupfer, D. Red.) bedeckt.

Der negative Charakter des passiven Eisens ist wahrhaft entschieden nur in Salpetersäure vorhanden.

Palladium kann ebenfalls passiv werden.

Folgende Zusammenstellung zeigt das Verhalten von Eisen, Nickel und Kobalt in beiden Zuständen zu einander, beginnend mit dem positiven Metall und endigend mit dem negativen.

In folgend. Flüssigkeiten:	Active Metalle. +		—	Passive Metalle. +		—
Rauchende Salpetersäure				Co	Ni	Fe
Salpeters. von 1,34 spec. Gew.	Fe	Co	Ni	Co	Ni	Fe
$\dot{H}\bar{S}$	Co	Fe	Ni	Ni	Co	Fe
$\dot{H}\bar{S} + 9\dot{H}$	Fe	Ni	Co	Fe	Co	Ni
Kalilösung	Fe	Ni	Co	Fe	Ni	Co

---

6) *Der hydraulische Kalk von Günsberg bei Solothurn* ist nach Schibler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX. p. 128.) folgendermaassen zusammengesetzt:

$\dot{C}a\ddot{C}$	70,25
$\dot{M}g\ddot{C}$	0,83
$\dot{F}e\ddot{C}$	1,48
$\dddot{S}i$	19,99
$\dddot{A}l$	4,65
$\dot{H}$ u. org. Subst.	2,80
	100

Er bildet eine 20—30 F. mächtige Schicht in dem sogenannten Lettstein, einen schiefrigen Kalkmergel der Juraformation, ist von bläulichgrauer Farbe, wird in Oefen, den Rüdesdorfer Kalköfen ähnlich, gebrannt und ist dann schwach gelblich gefärbt. Er erhärtet sehr schnell im Wasser.

---

7) *Aschenanalysen mehrer Gummisorten des Handels.*

Von J. Löwenthal u. S. Hausmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 112.)

Die Gummisorten wurden im hessischen Tiegel bei möglichst schwachem Feuer eingeäschert und dann nach Fresenius Methode untersucht. Die Resultate sind folgende:

	I.		II.		III.		IV.		V.
$\dot{K}$	21,53	21,93	26,03	25,80	28,49	28,27	16,54	17,7	17,90
$\dot{N}a$							0,77		
$\dot{C}a$	32,22	32,45	29,47	29,42	25,79	25,78	34,16	34,59	28,93
$\dot{M}g$	8,98	9,10	7,60	7,66	9,09	8,71	9,58	9,33	8,64
$\dddot{S}$	0,88		0,65	0,72	0,71	—		1,20	—
$\ddot{C}$	33,30		32,91	—	32,27			32,75	27,89
Kohle Sand	1,74 1,21	2,94	3,20	3,24	3,65	3,53	3,46	3,36	1,0 10,57
	99,86		99,86		100		100		
$\dddot{F}e$									1,02
$\ddot{\ddot{P}}$									2,65
NaCl									0,76
									99,36

I. *Arabisches Gummi*, feinste Sorte, farblos — schwach gelblich. Kleine Stückchen. Aschenmenge im Mittel **3,096** p. C. Spuren von $\dddot{F}e$, $\dot{N}a$, $\ddot{\ddot{P}}$ und Cl.

II. *Ostindisches Gummi.* Farblos, mit schwach gelblichen Stücken gemengt. Aschenmenge im Mittel **3,3031** p. C. Spuren derselben Stoffe wie in I.

III. *Gedda-Gummi.* Gelbliche ziemlich grosse, trübe Stücken. Aschenmenge im Mittel **3,1698** p. C. Spuren von Chlor und Phosphorsäure.

IV. *Mogador-Gummi.* Geringe Sorte. Zollgrosse Stücke von hellbrauner Farbe. Aschenmenge im Mittel **2,597** p. C. Spuren von Chlor und Phosphorsäure.

V. *Traganth-Gummi.* Fadenförmig. Aschenmenge im Mittel **3,57** p. C.

---

8) *Ueber die Reduction des Wismuths, des Blei's und des Zinns aus den Verbindungen dieser Metalle vermittelst des Cyankaliums.*

Von H. Rose.

(Ber d. Berl. Akademie.)

Wismuthverbindungen.

Wismuthoxyd wird durchs Schmelzen mit Cyankalium so vollständig zu Metall reducirt, dass man sich dieser Methode zur Bestimmung des Wismuths in oxydirten Verbindungen bei quantitativen Untersuchungen bedienen kann. — Auch aus dem *Schwefelwismuth* kann durchs Schmelzen mit Cyan-

kalium unter Bildung von Rhodankalium das Wismuth vollständig als Metall abgeschieden werden, da das Schwefelwismuth kein Sulphid ist und keine Schwefelsalze mit basischen Schwefelmetallen zu bilden im Stande ist, welche der Zersetzung vermittelst des Cyankaliums widerstehen.

Bleiverbindungen.

Das *Bleioxyd* wird beim Schmelzen mit Cyankalium ebenfalls vollständig zu Metall reducirt. Aber auch zur Bestimmung des Bleis aus *schwefelsaurem Bleioxyd* kann man sich des Schmelzens mit Cyankalium bedienen; es wird dabei kein Rhodankalium gebildet. — Bei der Behandlung des *Schwefelbleis* hingegen mit Cyankalium wird zwar der allergrösste Theil des Metalls als geschmolzene Bleikugeln abgeschieden, ein sehr kleiner Theil aber des Schwefelmetalls widersteht der Einwirkung des Cyankaliums, und scheidet sich als Pulver ab, wenn die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt wird.

Zinnverbindungen.

Das *Zinnoxyd* mit Cyankalium geschmolzen verwandelt sich in metallisches Zinn, das als kleine Körner sich abscheidet. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so enthält die vom metallischen Zinn abgesonderte Flüssigkeit fast gar kein Zinn gelöst, wenn sie möglichst schnell von dem reducirten Metall getrennt worden ist; lässt man sie aber lange damit in Berührung, so ist die Menge des gelösten Zinns sehr beträchtlich. Am besten wird das Zinn vollständig abgeschieden, wenn man die geschmolzene Masse mit verdünntem Alkohol behandelt, und die Lösung so schnell wie möglich vom reducirten Zinne trennt.

Wird wasserfreies *Zinnoxydul* mit Cyankalium geschmolzen, so wird das Oxydul vom schmelzenden Salze nicht benetzt, wodurch die Reduction sehr erschwert wird. Durchs Umrühren kommt das Oxydul zum Theil an die Oberfläche, und oxydirt sich dann grösstentheils zu Oxyd.

Entwässertes *Zinnchlorür* wird vollständig durch Cyankalium beim Schmelzen reducirt. Enthält es aber Zinn-

oxydul, so hinterlässt die geschmolzene Masse ausser dem metallischen Zinn noch ein braunes Pulver von Oxydul ungelöst.

Schwarzes Schwefelzinn mit Cyankalium geschmolzen verwandelt sich unter Abscheidung von metallischem Zinn in das höchste (gelbe) Schwefelzinn, das als Sulphid mit erzeugtem Schwefelkalium zu einem in Wasser löslichen Schwefelsalze sich verbindet, welches der Einwirkung des Cyankaliums widersteht, während zugleich etwas Zinnsulphuret mit Schwefelkalium sich zu einer in heissem Wasser löslichen Verbindung vereinigt.

Gelbes Zinnsulphid, auf trocknem Wege dargestellt (Musivgold) mit Cyankalium geschmolzen, bildet, ohne dass sich Zinn metallisch ausscheidet, ein Schwefelsalz, das vom Cyankalium nicht zersetzt wird. Es erzeugt sich desshalb auch kein Rhodankalium. Es ähnelt daher das gelbe Schwefelzinn in seinem Verhalten gegen Cyankalium den Schwefelverbindungen des Arseniks und des Antimons, welche aber zum Theil zu Metall reducirt werden, weshalb sich bei Behandlung dieser mit Cyankalium auch Rhodankalium bildet.

---

9) *Schwefelarsen in Braunkohlen vorkommend.*

Herr Carl Ritter von Hauer berichtet in der Sitzung der k. k. geologischen Reichsanstalt am 18. Februar 1853 über ein Vorkommen von Schwefelarsen in der Braunkohle von Fohnsdorf in Steiermark:

Herr Jos. Rossiwall, k. k. Schichtenmeister zu Fohnsdorf machte darauf aufmerksam, dass das sogenannte Rudolphi-Flötz daselbst, nördlich von Knittelfeld, eine ziemlich beträchtliche Menge einer gelben amorphen Substanz enthalte, welche theils in den Spalten der Kohle dünne Adern, theils für sich kleine Nester in derselben bilde. Herr v. Hauer hat eine Untersuchung dieser im Wesentlichen aus Schwefelarsen bestehenden Substanz im chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt vorgenommen und folgende Zusammensetzung in 100 Theilen gefunden:

In Säuren unlöslich	22,03	
Schwefel	26,47	
Arsen	49,75	
Eisen	0,73	
Wasser	1,00	(als Gewichtsverl. beim Trocknen bei 100° C.
	99,98	

Nach der mündlichen Mittheilung des Herrn Rossiwall ist die Substanz im frischen Zustande weich, so dass sie sich zusammenballen lässt. Das übergebene Stück, welches eine kleine Höhlung in der Kohle ausfüllte, wog über 60 Grammen. Unter der Loupe sind einzelne kleine krystallinische rothe Körner von Realgar deutlich zu unterscheiden; auch widerstehen dieselben bei der Lösung in Königswasser länger der Einwirkung der Säure, und können daher leicht getrennt werden. Im Uebrigen ist die Substanz amorph und mit erdigen und kohligen Theilen gemengt. Jedenfalls ist dieses Vorkommen in bedeutenderen Mengen von Schwefelarsen in Steinkohlen bisher einzig in seiner Art und bietet ein ganz besonderes Interesse. Die Angaben über das Vorhandensein von Arsen in Steinkohlen, oder überhaupt auch in Pflanzen, beschränken sich auf Spuren, und diese selbst sind mitunter in Zweifel gezogen worden. So führt Stein*) in der Asche von Holzkohlen einen deutlichen Gehalt von Arsen an, was sich aber bei einem in Giessen wiederholten Versuche nicht bestätigte**). Auch in der Asche der Steinkohlen vom Plauen'schen Grunde bei Dresden giebt Stein an, Arsen gefunden zu haben, und hat bezüglich der Pflanzen die Ansicht, dass namentlich die Cellulose derselben Arsen enthalte. Auch Daubrée erwähnt***) in Steinkohlen, deren Fundort jedoch nicht näher bezeichnet ist, bis zu zwei Grm. Arsen in einem Kilogramm gefunden zu haben. Allein alle diese zerstreuten Vorkommen geringer Spuren, welche von den Pflanzen während ihres einstigen Wachsthumes auf einem arsenhaltigen Grunde aufgenommen wurden, sind von ganz anderer Art, als das im vorliegenden Falle, wo sich das-

*) Dies. Journ. Bd. LI, S. 302.

**) Jahresber. von Liebig, Kopp und Wöhler 1850, S. 314.

***) *Ann. des mines* (4) 19. Band, S 669.

selbe in grösseren Partien concentrirt befindet. Dr. Kenngott ist der Ansicht, dass die Entstehung desselben auf nassem Wege zu erklären sei, und zwar durch Zersetzung schwefel- und arsenhaltiger Kiese. Hausmann erwähnt*) einer Bildung schlackigen Auripigmentes in Erzgängen, besonders in oberer Teufe, z. B. auf dem Neufanger Gange bei Andreasberg, welches durch Zersetzung derartiger Kiese hervorgegangen ist.

Für die obige Analyse ergiebt sich, da Arsen 4 und Schwefel 5 Atome sind, der Ausdruck:

$$As_2S_3 + 2(AsS)$$

als ein Gemenge von Arsensulfid (Auripigment) und Arsensulfür (Realgar). Es versteht sich von selbst, dass diese Formel nicht als eine constante zu betrachten sei, sondern nur für die zu obiger Analyse genommene Menge gelte, und dass das Verhältniss dieser beiden Mineralspecies zu einander ein wechselndes sei, wie es wiederholte Untersuchungen auch bestätigten.

(Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt. 4 Jahrg. 1853. 1. Viertelj. S. 109.)

Literatur.

Grundriss der organischen Chemie von F. Wöhler. Fünfte umgearbeitete Auflage.

Auch unter dem Titel:

Grundriss der Chemie von F. Wöhler. Zweiter Theil. Organische Chemie. Fünfte umgearbeitete Auflage. Berlin, Verlag von Duncker und Humblot. 1854.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehrern Gelehrten herausgegeben von Liebig, Poggendorff und Wöhler. Redigirt von Dr. H. Kolbe. Fünften Bandes 6. Lieferung. (Opium — Ozon.) Braunschweig bei Vieweg u. Sohn.

Supplemente zum Handwörterbuche der reinen und angewandten Chemie etc. Redigirt von Kolbe. Sechste Lieferung. (Schluss des Supplementbandes. Chloranil — Cynol enthaltend.) Braunschweig bei Vieweg und Sohn.

---

*) Holzmann's Herzyn. Archiv IV, S. 692.

XXXVI.
Ueber Farbenveränderungen.

Von

C. F. Schönbein.

(A. d. Sitzungsber. d. kais. Akademie d. Wissensch. Bd. XI. 3. Heft. Octbr.)

Keine Wirkungen sind augenfälliger als diejenigen, welche die Körper auf das weisse Licht hervorbringen. Die einen lassen dasselbe unverändert durch und sind farblos, andere löschen es theilweise oder gänzlich aus und sind gefärbt oder schwarz.

Worauf dieses verschiedenartige Verhalten der Materien zum Lichte beruht, weiss man nicht; Thatsache ist, dass in vielen Fällen die Färbung eines Körpers sich mit seiner chemischen Beschaffenheit verändert, sei es, dass bei gleicher Stofflichkeit die chemische Veränderung des Körpers in einer Allotropie oder Isomerie besteht; sei es, dass derselbe mit einer anderen Materie zu einer neuen Substanz sich vergesellschaftet oder dass er eine Zersetzung erleidet.

Dieses häufige Zusammengehen farblicher und chemischer Veränderungen der Körper giebt der Vermuthung Raum, dass jeder Farbenwechsel eines Stoffes auch irgend eine Veränderung seiner chemischen Beschaffenheit anzeige.

Von dieser Vermuthung ausgehend, habe ich mich schon seit geraumer Zeit mit Untersuchungen beschäftigt in der Absicht, einige thatsächliche Anhaltspunkte zu gewinnen für die Beantwortung der Frage, in welcher Weise Farbe und chemische Beschaffenheit eines Körpers zusammenhängen.

Weit entfernt zu glauben, dass die aus meinen Untersuchungen hervorgegangenen Ergebnisse zum erstrebten Ziele geführt haben, bin ich doch der Meinung, dass sie einige Beachtung verdienen von Seite derer, welche sich

für physikalisch-chemische Gegenstände interessiren. Eine Arbeit dieser Art habe ich im vorigen Jahre veröffentlicht*) und als Fortsetzung derselben sind nachstehende Mittheilungen zu betrachten.

I. Ueber die Veränderlichkeit der Farbe der Eisenoxydsalze.

Ich habe in der oben erwähnten Arbeit mich bemüht darzuthun, dass der Sauerstoff um so mehr Licht auslösche, je chemisch erregter derselbe sei, und diese Annahme aus der allgemeinen Thatsache abzuleiten versucht, dass so viele Sauerstoffverbindungen gefärbt sind und deren Färbung mit steigender Temperatur zu-, mit der Erkältung abnimmt.

Unter diesen Verbindungen bieten die Eisenoxydsalze ein ganz eigenthümliches Interesse dar. Die Eigenschaft der Lösungen dieser Salze, bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Färbungen: in der Wärme tiefere, in der Kälte hellere zu zeigen, theilen sie mit den festen Salzen und mit der isolirten Basis, weshalb es keinem Zweifel unterliegen kann, dass die nächste Ursache besagten Farbenwechsels in dem Eisenoxyde liegt. Ein Drittel des Sauerstoffgehaltes dieser Basis befindet sich im chemisch erregten Zustand, oder dieselbe ist $2FeO + \overset{o}{O}$. Dieses $\overset{o}{O}$ des Eisenoxydes betrachte ich als die nächste Ursache seiner starken Färbung, und da mit der Erhöhung der Temperatur der Grad der chemischen Erregtheit dieses Sauerstoffes sich steigert, mit der Erniedrigung der Temperatur sich vermindert, so muss auch gemäss meiner Annahme im ersten Falle die Färbung des Eisenoxydes dunkler, im letzten Falle heller werden.

In der That ist das Eisenoxyd bei 500° über Null nahezu schwarz, bei 50° unter Null hellroth, und bei einer noch niedrigeren Temperatur ohne Zweifel völlig weiss.

Die chemische Vergesellschaftung des Eisenoxydes mit starken Mineralsäuren wirkt auf dasselbe ähnlich der Kälte ein, nämlich entfärbend, so dass z. B. das sogenannte neu-

---

*) Dies. Journ. LV, 135.

trale schwefelsaure Eisenoxyd = $Fe_2O_3,3SO_3$ bei gewöhnlicher Temperatur weiss erscheint.

Wohlbekannt ist auch die Thatsache, dass gefärbte Eisenoxydsalzlösungen durch Zusatz stärkerer Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure u. s. w., gerade so wie durch Abkühlung heller werden.

Sehr unähnlich diesen Säuren verhält sich die schweflige Säure, welche, selbst im grössten Ueberschuss angewendet, mit Eisenoxydhydrat anfänglich eine tiefrothe Flüssigkeit bildet und die selbst bis zur Farblosigkeit verdünnten Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth färbt, während geringe Mengen von Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. diese Färbung wieder aufheben.

Sind, wie ich annehme, besagte Färbungen und Entfärbungen von der Zu- oder Abnahme der chemischen Erregtheit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoff-Aequivalentes bedingt, so müssen auch die oxydirenden Wirkungen besagter Lösungen um so stärker ausfallen, je tiefer deren Färbung ist, gleichgültig ob diese durch Erwärmung oder durch schweflige Säure verursacht sei.

Folgende Thatsachen lassen wohl über die Richtigkeit dieser Vermuthung keinen Zweifel übrig.

Die Lösung eines Eisenoxydsalzes, z. B. des salpetersauren oder salzsauren, so stark mit Wasser verdünnt, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur farblos erscheint, färbt sich beim Erwärmen gelb. Während die kalte und farblose Eisenoxydsalzlösung zugetröpfelte Indigotinctur sehr langsam zerstört, thut dies die erwärmte und gelb gewordene verhältnissmässig rasch.

Fügt man zu der kalten farblosen Eisenoxydsalzlösung einige Tropfen schwefliger Säure, so färbt sich jene so, als ob sie erwärmt worden wäre, erlangt aber auch zu gleicher Zeit das Vermögen, zugefügte Indigotinctur eben so rasch zu zerstören, als dies die von schwefliger Säure freie aber erwärmte Eisensalzlösung zu thun vermag.

Um diesen von der schwefligen Säure ausgeübten Einfluss in auffallendster Weise zu zeigen, färbe man eine Portion der verdünnten kalten Lösung durch Indigotinctur stark blau, eine gleich grosse Menge Wasser bläue man

mit besagter Tinctur eben so stark und füge hiezu einige wässrige schweflige Säure. Beide Flüssigkeiten behalten ihre blaue Färbung bei, so lange sie von einander getrennt sind, verlieren sie aber bei ihrer Verbindung sofort und zwar so, dass eine Wiederherstellung der Farbe unmöglich ist; denn das Indigoblau wird unter diesen Umständen durch Oxydation zerstört und das Eisenoxyd in Oxydul verwandelt.

Diese Thatsachen beweisen, dass die Anwesenheit der schwefligen Säure in den Eisenoxydsalzlösungen das oxydirende Vermögen der letzteren steigert, d. h. die chemische Thätigkeit des dritten Sauerstoff-Aequivalentes, enthalten im Eisenoxyd, erhöht, wie dies die Wärme für sich allein thut. Und da in beiden Fällen mit der Steigerung des oxydirenden Vermögens der Eisensalzlösungen auch die Tiefe ihrer Färbung zunimmt, so wird im hohen Grade wahrscheinlich, dass das eine dieser Phänomene die Folge des anderen ist.

Fügt man zu einer verdünnten, durch schweflige Säure stark braunroth gefärbten Eisenoxydsalzlösung einige Tropfen Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Salzsäure, so verschwindet die Farbe der Flüssigkeit wieder, damit aber auch das ausgezeichnete oxydirende oder indigozerstörende Vermögen der letzteren, denn diese entfärbt nun die Indigotinctur ungleich langsamer, als dies die Salzlösung thut, welche durch Schwefelsäure u. s. w. vorher nicht entfärbt worden.

Hieraus erhellt, dass die Anwesenheit der Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. in den Eisenoxydsalzlösungen auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes einen Einfluss ausübt, entgegengesetzt demjenigen, den die schweflige Säure oder eine Temperaturerhöhung in besagter Salzlösung äussert, d. h. die chemische Thätigkeit dieses Sauerstoffes eben so vermindert, wie dies die blosse Abkühlung thut. Und da dieser Verminderung ebenfalls eine Entfärbung der Salzlösung zur Seite geht, so dürfte zu schliessen sein, dass die Tiefe der Färbung der Eisenoxydsalzlösungen abhängig sei von dem Grade der chemischen Erregtheit des dritten Sauerstoff-Aequiva-

lentes der in ihnen enthaltenen Salzbasis. Dass das mit einer gehörigen Menge Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. chemisch vergesellschaftete Eisenoxyd farblos, die basischen Eisenoxydsalze dieser Säuren dunkler als die säurereicheren Salze erscheinen, erkläre ich mir aus dem vorhin erwähnten Einflusse, den die Schwefelsäure u. s. w. auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes ausübt.

Wenn ich der schwefligen Säure die Fähigkeit zuschreibe, die chemische Thätigkeit eines Theiles des im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoffes zu erhöhen, so werden sich hierüber diejenigen nicht verwundern, denen meine Versuche über das Verhalten der gleichen Säure zur Indigolösung bei Anwesenheit von gewöhnlichem Sauerstoffgas und Licht bekannt sind.

Das gelöste Indigoblau wird unter diesen Umständen durch den vorhandenen Sauerstoff viel rascher zerstört, d. h. oxydirt, als dies bei Abwesenheit von schwefliger Säure der Fall ist, aus welcher Thatsache folgt, dass nicht nur das Sonnenlicht, sondern auch die schweflige Säure einen chemisch erregenden Einfluss auf das gewöhnliche und ungebundene Sauerstoffgas ausübt.

Wie wohlbekannt, bringen Gallussäure und Gerbsäure eine tief blauschwarze Färbung selbst in stark verdünnten Eisenoxydsalzlösungen hervor, und ich bin geneigt zu vermuthen, dass diese Farbenerscheinung von einer Ursache herrühre, ähnlich oder gleich derjenigen, durch welche die schweflige Säure die Eisenoxydsalzlösungen tiefroth färbt.

Ich glaube nämlich, dass die beiden vorhin erwähnten organischen Säuren chemisch erregend auf das dritte Sauerstoff-Aequivalent des Eisenoxydes einwirken und eben deshalb diese Basis mit jenem vergesellschaftet, als eine so stark lichtauslöschende Substanz sich verhält.

Nach meinen Untersuchungen steht die Fähigkeit eines Körpers, Sauerstoff zu erregen, zu seiner Oxydirbarkeit in einer nahen Beziehung, wie uns hiervon das Stickoxyd ein schlagendes Beispiel liefert.

Dass die Gallussäure und Gerbsäure das freie gewöhnliche Sauerstoffgas in einem merklichen Grade zur chemischen Thätigkeit anregen, geht aus der Leichtigkeit hervor,

mit der sie unter geeigneten Umständen atmosphärischen und selbst chemisch gebundenen Sauerstoff aufnehmen, in welcher Hinsicht zwischen ihnen und der wässrigen schwefligen Säure eine Aehnlichkeit sich zeigt. Man darf sich daher nicht wundern, wenn diese drei Säuren gegen Eisenoxydsalzlösungen sich ebenfalls ähnlich verhalten.

Bekanntlich verschwindet die durch schweflige Säure verursachte Färbung einer Eisenoxydsalzlösung wieder nach und nach von selbst, indem jene Säure allmählich mit dem dritten Sauerstoff-Aequivalent der Basis sich verbindet, durch welche Vergesellschaftung der Grad der chemischen Erregtheit des zu SO_2 getretenen Sauerstoffes bedeutend vermindert wird.

Dass die Gallussäure und Gerbsäure auf das mit ihnen vergesellschaftete Eisenoxyd nicht so stark desoxydirend einwirken, wie dies die schweflige Säure thut, rührt ohne Zweifel davon her, dass das gallussaure Eisenoxyd im Wasser nicht gelöst, sondern nur suspendirt ist.

Lässt man eine verdünnte, vermittelst schwefliger Säure tiefroth gefärbte Eisenoxydsalzlösung durch gehörige Abkühlung erstarren, so behält sie, so lange keine Schmelzung eintritt, ihre Färbung bei, d. h. wirkt die schweflige Säure nicht desoxydirend auf das Eisenoxyd ein.

Würde das gallussaure oder gerbsaure Eisenoxyd in Wasser löslich sein, so entfärbte sich die Lösung eines solchen Salzes von selbst, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme, gerade so wie dies eine durch schweflige Säure roth gefärbte Eisenoxydsalzlösung thut.

In dieser Beziehung verhält sich das blaue oxygenirte Quajakharz (erhalten aus blauer Quajaktinctur vermittelst Fällung durch Wasser) dem gallussauren Eisenoxyd ganz ähnlich; so lange jenes nicht gelöst ist, behält es seine Farbe bei gewöhnlicher Temperatur bei, d. h. wirkt der mit dem Quajak vergesellschaftete erregte Sauerstoff nicht oxydirend auf das Harz ein, selbst dann nicht, wenn letzteres auch noch so fein in Wasser zertheilt ist. Das in Weingeist gelöste Harz verliert jedoch von selbst seine blaue Farbe, weil unter diesen Umständen der darin enthaltene erregte Sauerstoff sich auf die oxydirbaren Be-

standtheile des Quajaks wirft; wie das in Wasser suspendirte blaue Quajakharz in der Siedhitze entfärbt wird, so auch das in Wasser vertheilte gallussaure Eisenoxyd.

Verdünnte Eisenoxydsalzlösung durch schweflige Säure merklich stark geröthet und bis zum Erstarren abgekühlt, liefert ein gelb gefärbtes Eis, das immer heller wird, je mehr man es abkühlt, und bei hinreichend weiter getriebener Erkältung farblos erscheint, um jedoch bei eintretender Temperaturerhöhung sich wieder zu färben.

Diese durch abwechselndes Abkühlen und Erwärmen bewerkstelligte Entfärbung und Wiederfärbung besagten Eises schreibe ich natürlich dem Einflusse zu, den die Temperatur auf den Grad der chemischen Erregtheit des im Eisenoxyd enthaltenen dritten Sauerstoff-Aequivalentes ausübt. Würden die Gallussäure oder Gerbsäure ihr Vermögen, die Eisenoxydsalzlösungen schwarzblau zu färben, dem Umstande verdanken, dass sie, wie die schweflige Säure, erregend auf den Sauerstoff des Eisenoxydes einwirken, so müsste auch die Tiefe der Färbung des mit Gallussäure oder Gerbsäure verbundenen Oxydes mit der Temperatur sich verändern, durch Erkältung sich also vermindern.

Eine verdünnte wässrige Lösung von Gallussäure durch einige Tropfen Eisenoxydsalzlösung blauschwarz gefärbt und in ein Kältegemisch gestellt, bis sie eben gefroren ist, liefert ein noch blauschwarzes Eis, welches durch weitergehende Abkühlung immer heller wird, so dass es bei extremen Kältegraden sogar ganz farblos erscheint. Lässt man die Temperatur dieser farblos gewordenen Masse wieder steigen, so kommt auch die Färbung derselben wieder zum Vorschein, und noch einige Grade unter ihrem Schmelzpunkt ist sie wieder was ursprünglich, nämlich ein blauschwarzes Eis, dessen Farbe natürlich bei wiederholter Abkühlung abermals verschwindet. Hieraus erhellt, dass die Färbung der gewöhnlichen Tinte, wie diejenige so vieler anderer sauerstoffhaltiger Körper, wesentlich von der Temperatur bedingt ist und bei gehörig starker Abkühlung gänzlich verschwindet. Man darf desshalb behaupten, dass eine mit solcher Tinte hervorgebrachte

Schrift hinsichtlich der Intensität ihrer Färbung mit der Temperatur wechselt, dass sie in der Wärme dunkler als in der Kälte sein und es einen Kältegrad geben muss, bei welchem selbst die schwärzeste Tintenschrift farblos erscheinen würde. In einem gewissen Sinne darf man daher auch die gewöhnliche Tinte eine sympathetische nennen.

Wie früher erwähnt, wird die durch schweflige Säure braunroth gefärbte Eisenoxydsalzlösung bei Zusatz von Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. wieder entfärbt, zugleich aber auch das oxydirende Vermögen der Salzlösung vermindert. Es wirken somit jene Säuren wie die Abkühlung. Bekannt ist nun, dass die durch ein Eisenoxydsalz gefärbte Gallussäurelösung bei Zusatz von Schwefelsäure u. s. w. sich ebenfalls wieder entfärben lässt. Diese Entfärbung muss ich mir auch durch die Annahme erklären, dass die zugefügten Säuren die chemische Thätigkeit des dritten im Eisenoxyd enthaltenen Sauerstoff-Aequivalentes so vermindern, dass der Zustand dieses Sauerstoffes demjenigen ähnlich wird, in welchem sich der Sauerstoff des Eisenoxyduls befindet.

Aus den angegebenen Thatsachen folgt auch, dass eine Eisenoxydsalzlösung bei einem gewissen Kältegrad, falls sie dabei noch flüssig sein könnte, durch Gallussäure nicht mehr gebläut und gegen diese Säure wie ein gelöstes Eisenoxydulsalz sich verhalten würde, gerade so, wie dieselbe Eisenoxydsalzlösung, mit einer gewissen Menge Schwefelsäure u. s. w. versetzt, durch Gallussäure eben so wenig als eine Eisenoxydulsalzlösung gebläut wird.

II. Ueber die Veränderlichkeit der Farbe der Eisenoxydulsalze.

Das Eisenoxydulhydrat, die Salze dieser Basis oder deren Lösungen üben einen nur schwach verändernden Einfluss auf das weisse Licht aus, denn sie sind entweder gar nicht oder nur schwach gefärbt. Schweflige Säure, Gallussäure und Gerbsäure, wie auch die Wärme bringen keine merkliche Farbenveränderung in den genannten Substanzen hervor, und wohlbekannt ist es, dass der im Eisenoxydul enthaltene Sauerstoff in hohem Grade chemisch unthätig sich verhält. Zu den ausgezeichnetsten Sauerstoff-

Erregern gehört sicherlich das Stickoxyd, welches, wie jeder Chemiker weiss, das gewöhnliche Sauerstoffgas in den chemisch erregten Zustand überführt und damit zu einer tiefgefärbten Substanz sich vergesellschaftet.

Ich habe an einem anderen Orte wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der Sauerstoff des Eisenoxyduls in demselben Zustande sich befindet, in welchem der gewöhnliche freie Sauerstoff existirt und damit auch den ausgezeichneten Grad von Paramagnetismus, den das Eisenoxydul und selbst dessen Salze noch zeigen, in Verbindung zu bringen getrachtet. Da das Stickoxyd den gewöhnlichen freien Sauerstoff erregt und mit ihm eine stark lichtauslöschende Materie bildet, so muss es auch als möglich erscheinen, dass derselbe einen ähnlichen Einfluss auf den im Eisenoxydul vorhandenen Sauerstoff ausübe und hiervon die Färbung abhänge, welche das Stickoxyd in den Eisenoxydulsalzlösungen veranlasst.

Eine verdünnte, durch Stickoxyd beinahe bis zur Undurchsichtigkeit tiefgefärbte Eisenoxydulsalzlösung in ein Kältegemisch gestellt, erstarrt rasch zu einem dunkelbraunen Eise, welches, bis auf 50—60° unter Null abgekühlt, beinahe farblos erscheint. Kaum ist nöthig zu bemerken, dass bei eintretender Temperaturerhöhung auch die Farbe des Eises sich wieder verdunkelt und bei der Schmelzung desselben eine Flüssigkeit erhalten wird, eben so tiefgefärbt als sie es ursprünglich war.

Es verhält sich somit, in Bezug auf die Veränderlichkeit der Färbung, eine stickoxydhaltige Eisenoxydulsalzlösung wie die Verbindung des Stickoxydes mit Sauerstoff, d. h. wie die Untersalpetersäure, oder auch wie die durch schweflige Säure, Gallussäure u. s. w. gefärbten Eisenoxydsalzlösungen; beigefügt muss jedoch werden, dass eine durch NO_2 gebräunte Eisenoxydulsalzlösung bei Zusatz von Schwefelsäure u. s. w. nicht merklich heller wird.

Es wäre wünschenswerth, dass das magnetische Verhalten einer vermittelst Stickoxyd gefärbten Eisenoxydulsalzlösung näher geprüft und ermittelt würde, ob dieselbe

einen Magnetismus besitzt an Stärke grösser oder kleiner als der ist, welcher der gleichen aber an Stickoxyd freien Lösung zukommt.

Bekanntlich ist NO_2 paramagnetisch wie die Eisenoxydulsalzlösung selbst; man sollte daher erwarten, dass die Stärke des Paramagnetismus der letzteren durch Aufnahme von Stickoxyd vermehrt würde.

Wie aber das Eisenoxydul oder dessen Salze, weit entfernt durch weitere Aufnahme des paramagnetischen Sauerstoffes an Magnetismus zu gewinnen, denselben beinahe gänzlich einbüssen, und wie ein ähnlicher Verlust an Magnetismus eintritt bei der chemischen Vergesellschaftung des paramagnetischen Stickoxydes mit dem gleich beschaffenen Sauerstoff, so könnte es auch geschehen, dass der Paramagnetismus der Eisenoxydulsalze durch deren Verbindung mit dem paramagnetischen Stickoxyd entweder stark vermindert oder gänzlich aufgehoben, ja sogar in Diamagnetismus übergeführt würde.

Soll der Versuch die Richtigkeit dieser Vermuthung herausstellen, so würde nach meinem Dafürhalten eine solche Thatsache zu Gunsten der Annahme sprechen, dass die Färbung der Eisenoxydulsalzlösungen durch NO_2 gerade so bewerkstelliget werde, wie die Färbungen der Eisenoxydulsalzlösungen durch schweflige Säure, Gallussäure u. s. w., dass nämlich jene wie diese von einer Steigerung der chemischen Thätigkeit des Sauerstoffs bedingt sei.

Steht, wie ich zu vermuthen geneigt bin, das lichtauslöschende Vermögen des Sauerstoffes im geraden und dessen Paramagnetismus im umgekehrten Verhältnisse zu dem Grade der chemischen Erregtheit dieses Elementes, so sollte eine und ebendieselbe Eisenoxydsalzlösung in magnetischer Hinsicht mit ihrer Färbung sich verändern, also die hellere Lösung stärker magnetisch als die dunklere sein, durch welche Mittel auch diese verschiedenen Färbungen veranlasst werden, ob durch Abkühlung oder Zusatz von Schwefelsäure u. s. w., ob durch Erwärmung oder durch schweflige Säure, Gallussäure u. s. w. Es lohnt sich der Mühe eines Physikers, die Sache näher zu prüfen.

III. Ueber die Veränderlichkeit der Farbe des Indigo.

Vor einigen Jahren zeigte ich, dass mit wenigen Ausnahmen sämmtliche blauen und rothen Blumen durch gasförmige, schweflige Säure gebleicht, deren Farben aber wieder hergestellt werden durch alle die Mittel, welche die genannte Säure entweder zu Schwefelsäure oxydiren oder zersetzen, oder aus ihren Verbindungen abtreiben.

Ebenso wurde gezeigt, dass bei der Siedhitze des Wassers die durch schweflige Säure gebleichten Blumen sich wieder färben, um beim Abkühlen abermals weiss zu werden, und sich in dieser Weise auch die wässerigen Auszüge der Rosen, Dahlien u. s. w. verhalten.

Aus diesen Thatsachen wurde der Schluss gezogen, dass die Farbstoffe dieser Blumen durch die schweflige Säure weder oxydirt noch desoxydirt werden.

Von dem in Schwefelsäure gelösten Indigoblau wurde nachgewiesen, dass es bei gleichzeitiger Einwirkung der schwefligen Säure und gewöhnlichen Sauerstoffs zerstört werde, langsamer in der Dunkelheit, rascher im Sonnenlicht, dass aber die schweflige Säure für sich allein die Färbung der Indigolösung nicht zu verändern vermöge und desshalb das Indigoblau von der Mehrzahl der blauen und rothen Blumenpigmente sich unterscheide.

Ich habe indess seither mich überzeugt, dass auch die Indigolösung, obwohl nur in schwachem Grade, nach Art der meisten blauen und rothen Blumen von der schwefligen Säure entfärbt wird.

Lässt man einige Tropfen Indigolösung in einige Gramme concentrirter wässriger schwefliger Säure fallen, so verschwindet bald die dadurch verursachte Bläuung und wird das Gemisch bräunlichgelb. Diese Entfärbung ist aber nicht die Folge einer Zerstörung des Indigos; denn die blaue Färbung des Gemisches lässt sich durch eine Reihe von Mitteln: durch oxydirende Agentien, durch Schwefelwasserstoff, durch Vermischen mit Vitriolöl u. s. w. wieder herstellen. Ja es reicht blosse Temperaturerhöhung des Gemisches hin, um dessen blaue Färbung zum Vorschein zu bringen, so aber, dass dieselbe beim Abkühlen immer wieder verschwindet.

Bemerkenswerth ist, dass die schwefligsauren Salze ein noch grösseres Entbläuungsvermögen besitzen als die freie schweflige Säure; denn hat man zu einer gegebenen Menge der letzteren gerade so viel Indigolösung gefügt, als jene zu entbläuen vermag und sättiget man nun die Säure durch Kali oder Natron, so lassen sich noch weitere Mengen von Indigolösung entfärben.

Die durch Sulfite entbläute Indigotinctur erhält ihre Färbung wieder durch alle die vorhin erwähnten Mittel (mit Ausnahme des Schwefelwasserstoffs) und namentlich durch blosse Erwärmung, wobei ebenfalls zu erwähnen, dass beim Abkühlen der Flüssigkeit die blaue Färbung derselben immer wieder verschwindet.

Aus diesen Angaben erhellt, dass das Verhalten der Indigotinctur zur schwefligen Säure ganz ähnlich ist demjenigen der blauen und rothen Blumenpigmente zur gleichen Säure.

Ein ganz besonderes Interesse aber bietet die Wirkung dar, welche eine andere Säure des Schwefels und deren Salze auf die Indigolösung hervorbringen; denn wie aus nachstehenden Angaben hervorgehen wird, ist das Entbläuungsvermögen besagter Säure und ihrer Salze wirklich ausserordentlich zu nennen.

Der näheren Beschreibung dieser interessanten Wirkung muss ich jedoch einige Bemerkungen über die Bildungsweise und Eigenschaften besagter Säure und ihrer Salze voranschicken, mir vorbehaltend, später Umständlicheres über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Beim Durchgang eines Volta'schen Stromes durch wässrige, schweflige Säure färbt sich diese bald an der negativen Elektrode braungelb, ohne dass sich anfänglich Schwefel ausschiede, was erst später geschieht. Die so gefärbte Säure entbläut die Indigolösung ungleich stärker als dies die schweflige Säure oder deren Salze thun; überdies besitzt sie die Eigenschaft, aus einer Silbersalzlösung augenblicklich Schwefelsilber zu fällen, wie sie auch einen eigenthümlichen an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch zeigt.

Selbst bei abgeschlossener Luft verschwindet die braun-

gelbe Färbung der Flüssigkeit unter Ausscheidung von Schwefel von selbst, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme. Mit der Farbe verliert die Säure auch ihr ausserordentliches Entbläuungsvermögen, die Fähigkeit Silbersolution zu schwärzen, ebenso den erwähnten eigenthümlichen Geruch. Schütteln mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft beschleunigt die Entfärbung und den Verlust der charakterischen Eigenschaften dieser Säure, und beinahe augenblicklich gehen dieselben verloren, wenn man mit ihr oxydirende Agentien: Ozon, Chlor, Brom, Untersalpetersäure u. s. w., wie auch Schwefelwasserstoff zusammenbringt.

Beim Sättigen der braungelben Säure mit Basen: Kali, Natron, Zinkoxyd u. s. w., erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche auf Indigotinctur und Silberauflösung gerade so wie die freie Säure wirkt. Diese Eigenschaften besagter Salze gehen aber ebenfalls verloren beim Schütteln der Flüssigkeit mit atmosphärischer Luft, durch die vorhin erwähnten oxydirenden Agentien, wie auch durch Schwefelwasserstoff, welcher Schwefel aus der Salzlösung fällt. Ein Volta'scher Strom, durch gelöste schwefligsaure Alkalien geleitet, verändert diese an der negativen Elektrode so, dass sie die Eigenschaften derjenigen Verbindungen erlangen, welche man bei der Sättigung der oben erwähnten braungelben Säuren mit alkalischen Basen erhält.

Faraday und Andere geben an, der an der negativen Elektrode ausgeschiedene Wasserstoff reducire die dort befindliche schweflige Säure unmittelbar zu Schwefel. Was das Endergebniss betrifft, so ist dem allerdings so, allein obige Angaben zeigen, dass der schwefligen Säure anfänglich nur ein Theil ihres Sauerstoffes entzogen wird, und eben in Folge hiervon eine Oxydationsstufe des Schwefels entsteht, die niedriger sein muss als diejenige von SO_2 und welcher die braungelbe Farbe, das ausserordentliche Entbläuungsvermögen u. s. w. zukommt.

Wie der an der negativen Elektrode sich ausscheidende Wasserstoff wirkt auch die phosphorige Säure auf die wässrige schweflige Säure ein. Vermischt man concentrirte phosphorige Säure oder die sogenannte phospha-

tische Säure (welche ich bei meinen Versuchen angewendet habe) mit etwas wässriger schwefliger Säure, so findet im ersten Augenblicke keine merkliche Reaction statt. Das Gemisch ist anfänglich farblos, nimmt aber selbst in der Kälte bald eine braungelbe Färbung an und besitzt nun in einem ausgezeichneten Grade alle die Eigenschaften, welche die an der negativen Elektrode gefärbte schweflige Säure zeigt; wobei noch zu bemerken ist, dass diese Reaction in der Wärme rascher als in der Kälte stattfindet.

Die wässrige schweflige Säure löst bekanntlich Zink, Eisen und einige andere Metalle ohne Wasserstoffgasentwicklung auf, indem sie sich hierbei sofort braungelb färbt. Giesst man die Säure, nachdem sie nur wenige Secunden mit Zink- oder Eisenfeile geschüttelt worden, vom übrigbleibenden Metalle ab, so besitzt sie schon in einem ausserordentlichen Grade das Vermögen, die Indigolösung zu entbläuen, und aus einer Anzahl gelöster Metallsalze Schwefelmetalle zu fällen. Die Lösungen des Silber-, Quecksilber-, Kupfer-, Wismuth-, Kobalt und Nickel-Nitrates werden durch unsere braune Flüssigkeit augenblicklich geschwärzt, aus einer Brechweinsteinlösung wird Kermes; aus gelöster arseniger Säure dreifach Schwefel-Arsen gefällt und zwar bei der Siedhitze rascher als in der Kälte. Hierbei ist zu erwähnen, dass beim Erhitzen der Brechweinsteinlösung mit der braunen Flüssigkeit in einem Probirgläschen die Wandungen des letzteren mit einer stark metallisch-glänzenden Hülle sich überziehen, welche das Gefäss zu einem vollkommenen Spiegel macht, aber nichts anderes als Schwefel-Antimon ist. Die gelösten Bleisalze geben einen röthlichgelben Niederschlag, der bei der Siedhitze schwarz wird. Kohlensaures und schwefelsaures Bleioxyd schwärzt sich ebenfalls, wenn mit der braunen Flüssigkeit erhitzt.

Fügt man zu der wässrigen schwefligen Säure, die durch kurzes Zusammenstehen mit reiner Eisenfeile braun gefärbt worden, Kali-, Natron- oder Ammoniaklösung, so fällt neben Eisenoxydulhydrat auch schwarzes Schwefeleisen nieder, so dass der hierbei erhaltene Niederschlag schwarz erscheint. Beim Stehenlassen der (vom Zink) abgegosse-

nen braungelben Flüssigkeit in einem damit gefüllten und luftdicht verschlossenen Gefäss fängt dieselbe bald an sich zu trüben, und erscheint nach einigen Stunden gänzlich entfärbt. So verändert vermag sie nun nicht mehr die Indigolösung zu entbläuen, Silberlösung zu schwärzen u. s. w.

In der Siedhitze erleidet die braungelbe Flüssigkeit diese Veränderung in wenigen Secunden, und mit atmosphärischer Luft geschüttelt, verliert sie auch bei gewöhnlicher Temperatur ihre Farbe, ihr Entbläuungsvermögen u. s. w. viel rascher als beim Ausschluss der Luft, ohne dass sie sich hierbei merklich trübte.

Die oben erwähnten oxydirenden Agentien, wie auch der Schwefelwasserstoff rauben der braungelben Flüssigkeit augenblicklich ihre Farbe, ihr Entbläuungsvermögen u. s. w. Beim Sättigen der braungelben Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali, Natron oder mit Zinkoxyd erhält man eine farblose Lösung, die wie die freie Säure selbst gegen die Indigolösung, Silbersolution u. s. w. sich verhält, welche Eigenschaften aber in Berührung mit atmosphärischer Luft, Sauerstoffgas, den erwähnten oxydirenden Agentien oder mit Schwefelwasserstoff verloren gehen. Lässt man Zinkfeile (oder auch Eisenfeile) mit wässriger schwefliger Säure unter Luftausschluss so lange beisammen stehen bis die anfänglich eintretende Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist, so besitzt diese in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, Indigolösung zu entbläuen u. s. w., welche Eigenschaften nicht verloren gehen, wie lange man auch die Flüssigkeit bei abgeschlossener Luft sich selbst überlassen oder erhitzen mag; dieselben werden aber durch folgende Mittel zerstört.

1. Durch gewöhnlichen Sauerstoff oder atmosphärische Luft. Der durch dieses Mittel bewerkstelligte Verlust des Entbläuungsvermögens u. s. w. ist von einer Erscheinung begleitet, welche nähere Erwähnung verdient. Es ist nämlich eine auffallende Thatsache, dass auch bei noch so langem Einwirken der wässrigen schwefligen Säure auf Zinkfeile nie eine Flüssigkeit erhalten wird, welche, an die Luft gebracht, nicht immer noch stark nach jener Säure röche. Um sicher zu sein, dass in der farblosen Lösung

keine freie schweflige Säure mehr vorhanden sei, schüttele man sie unter Luftausschluss mit Zinkoxyd zusammen. Da diese Basis mit wässriger schwefliger Säure sofort zu einem geruchlosen Salze sich vereinigt, so kann unsere Flüssigkeit keine schweflige Säure mehr enthalten und sollte sie daher nach ihrer Behandlung mit Zinkoxyd völlig geruchlos sein. Nichtsdestoweniger entwickelt aber dieselbe, sobald sie in Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas getreten ist, einen starken Geruch nach schwefliger Säure, welchen man am besten bemerkt beim Einbringen einer kleinen Menge unserer Flüssigkeit in ein luft- oder sauerstoffhaltiges Gefäss. Wird die mit schwefliger Säure behaftete Luft durch frische ersetzt und diese mit der Flüssigkeit zusammengeschüttelt, so kommt neue schweflige Säure zum Vorschein, nach mehrmaliger Wiederholung der gleichen Operation gelangt man jedoch dahin, dass die Lösung keine weitere schweflige Säure mehr durch atmosphärische Luft entwickeln lässt. Ist dieser Fall eingetreten, so hat unsere Flüssigkeit ihr ausserordentliches Entbläuungsvermögen und sonstige Eigenschaften verloren, ohne dass sie hierbei im Mindesten getrübt worden wäre.

Aus diesen Angaben erhellt, dass der Verlust des Entbläuungsvermögens zusammenhängt mit dem erwähnten Auftreten von schwefliger Säure und wird wahrscheinlich, dass diese Säure entstehe, indem ein Theil des Schwefels, enthalten in der Säure unseres Zinksalzes, durch atmosphärischen Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur herausoxydirt werde.

Die so veränderte Zinksalzlösung, wenn mit etwas Salzsäure versetzt und bis zum Sieden erhitzt, trübt sich in Folge ausgeschiedenen Schwefels, was zu beweisen scheint, dass besagte Salzlösung ein unterschwefligsaures Salz enthalte.

2. Durch eine Reihe von Verbindungen, in welcher erregter Sauerstoff enthalten ist, d. h. welche die frische Quajaktinctur bläuen, also:

a) durch alle Oxyde der edlen Metalle, unter welche auch die Oxyde des Quecksilbers zu zählen sind; das rothe

Quecksilberoxyd schwärzt sich augenblicklich in Folge der Bildung von Schwefelquecksilber;

b) durch die Superoxyde der Mangans, Bleies, Nickels, Kobaltes;

c) durch Untersalpetersäure, Chromsäure und Uebermangansäure;

d) durch die Lösungen von Eisenoxydsalzen;

e) durch Ozon, Chlor, Brom, Jod und unterchlorigsaure Salze;

f) durch Kupferoxyd und dessen Salze;

3. durch arsenige Säure und Brechweinstein;

4. durch Schwefelwasserstoff, welcher in der Zinksalzlösung einen reichlichen Niederschlag von Schwefel veranlasst;

5. durch Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure. Versetzt man unsere Lösung mit einer dieser Säuren und erwärmt das Gemisch, so scheidet sich unter Entwicklung schwefliger Säure Schwefel aus und das Entbläuungsvermögen u. s. w. ist nun dahin. Die gleiche Wirkung wird auch in der Kälte hervorgebracht, nur langsamer.

Wird aus unserer indigoentbläuenden farblosen Zinklösung durch kohlensaure Alkalien das Zinkoxyd gefällt, so erhält man Salze, die ganz wie das Zinksalz sich verhalten, ein ausserordentliches Entbläuungsvermögen besitzen u. s. w.

Es fragt sich nun, welcher Säure des Schwefels, welchen Salzen wir das ausserordentliche Entbläuungsvermögen u. s. w. zuzuschreiben haben. Die Chemiker nehmen an, dass $3SO_2$ und $2Zn$ sich in ZnO, SO_2 und ZnO, S_2O_2 umsetzen, wornach somit S_2O_2 und deren Salzen besagtes Entbläuungsvermögen zukäme, da die schweflige Säure und deren Salze es auch nicht entfernt in diesem Grade besitzen.

Allein die unterschwefligsauren Salze, welche man bei der Behandlung der in Wasser gelösten Sulfite mit Schwefel, der gelösten alkalischen Schwefelmetalle mit schwefliger Säure oder mit atmosphärischer Luft erhält, entbläuen weder die Indigolösung, noch zeigen sie die anderen weiter oben angeführten Reactionen unserer Zinksalzlösung. So

z. B. entwickeln sie in Berührung mit Luft keine schweflige Säure, fällen sie aus Brechweinsteinlösung keinen Kermes u. s. w. Aus diesen wesentlichen Unterschieden erhellt daher mit Gewissheit, dass das bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink u. s. w. entstehende indigoentbläuende Salz von dem gewöhnlichen unterschwefligsauren Salze verschieden sei.

Ob bei der Reaction des an der negativen Elektrode nascirenden Wasserstoffes, der phosphorigen Säure oder des Zinks u. s. w. auf wässrige schweflige Säure eine eigenthümliche bis jetzt noch nicht gekannte Oxydationsstufe des Schwefels sich bilde, müssen künftige Untersuchungen entscheiden. Manche der angegebenen Reactionen geben der Vermuthung Raum, dass die fragliche Säure Schwefelwasserstoff enthalte.

Als sicher kann jetzt schon gelten, dass die in Rede stehende Oxydationsstufe des Schwefels einen sauren Charakter hat, da sie sich mit Alkalien und anderen Salzbasen verbindet; dass sie im freien, d. h. in Wasser gelösten Zustande bestehen kann und als solche gelbbraun gefärbt aber von so unbeständiger Zusammensetzung ist, dass sie schon in der Kälte unter Schwefelausscheidung sich zersetzt; dass sie durch Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, ja selbst durch schweflige Säure aus ihren Verbindungen mit Salzbasen abgetrennt wird, was schon aus der braungelben Färbung erhellt, welche die genannten Säuren in den gelösten Salzen unserer Säure, z. B. in dem Zinksalze, veranlassen; dass sie sowohl in ihrem freien als an Salzbasen gebundenen Zustande die Indigolösung mit ausserordentlicher Energie entbläut; dass sie mit alkalischen Salzbasen, Zinkoxyd und Eisenoxydul verbunden, weder in der Kälte noch in der Siedhitze bei ausgeschlossener Luft sich zersetzt; dass sie und ihre Salze leichter als irgend eine andere Säure des Schwefels oder deren Salze Sauerstoff aufnehmen und hierbei schweflige Säure zum Vorschein kommt; dass sie und ihre Salze zerstört werden durch alle Agentien, welche die frische Quajaktinctur bläuen, und endlich dass sie und ihre Salze sehr

leicht zerstört werden durch Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel.

Auch haben wir Grund, anzunehmen, dass die braungelbe Flüssigkeit, welche beinahe augenblicklich beim Schütteln der wässrigen schwefligen Säure mit Zink- oder Eisenfeile entsteht, dieselbe Säure im freien Zustande enthält, welche sich beim Durchgang eines Volta'schen Stromes durch wässrige schweflige Säure an der negativen Elektrode, wie auch bei der Einwirkung der phosphorigen Säure auf wässrige schweflige Säure bildet. Besagte braungelbe Flüssigkeit enthält aber neben der letztgenannten Säure und freier schwefligen Säure auch einiges Sulfit und gewöhnliches Hyposulfit und eben so mehr oder weniger des Salzes, welches unsere eigenthümliche Säure mit dem Zinkoxyd oder Eisenoxydul bildet, je nachdem das Zink oder Eisen längere oder kürzere Zeit mit der wässrigen schwefligen Säure in Berührung gestanden.

Was die farblose Flüssigkeit betrifft, welche man unter Luftausschluss bei längerer Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure auf Zink oder Eisen erhält, so ist nicht daran zu zweifeln, dass darin unsere eigenthümliche Säure an Zinkoxyd oder Eisenoxydul gebunden, und überdies noch ein Sulfit und Hyposulfit enthalten sei.

Nach Darlegung dieser Thatsachen gehe ich zum Hauptgegenstand dieser Mittheilung über und will ich der Kürze halber bei der Beschreibung meiner Versuche die braungelbe Flüssigkeit (durch kurze Einwirkung der wässrigen schwefligen Säure auf Zinkfeile erhalten) die *saure* und die farblose Flüssigkeit (durch längere Einwirkung der schwefligen Säure auf das gleiche Metall unter Luftausschluss erhalten) die *neutrale* Flüssigkeit nennen.

Lässt man nur wenige Tropfen der sauren Flüssigkeit in eine verhältnissmässig grosse Menge mit Indigolösung bis zur Undurchsichtigkeit gebläuten Wassers fallen, so tritt beim Vermischen augenblicklich völlige Entbläuung ein und es ist kaum nöthig zu bemerken, dass eine gegebene Menge der sauren Flüssigkeiten auch nur ein bestimmtes Quantum Indigotinctur enbläut.

Um das Entbläuungsvermögen der sauren Flüssigkeit

in auffallendster Weise zu zeigen, bringe man etwa ein Gramm Zinkfeile nebst einigen Grammen concentrirter wässriger schwefliger Säure in ein grösseres Becherglas, gebe der Flüssigkeit eine kreisende Bewegung und giesse in dieselbe sofort Indigotinctur. Diese wird im Augenblicke der Berührung mit der sauren Flüssigkeit entbläut. Mit einigen Grammen Zinkfeile und 50 Grammen concentrirter wässriger schwefliger Säure entfärbte ich auf diese Weise in wenigen Minuten ein Kilogramm Indigolösung, die so concentrirt war, dass ein Theil derselben 3000 Theile Wassers noch stark bläute. Und doch war das Entbläuungsvermögen noch nicht völlig erschöpft.

Die durch die saure Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur kann wieder gebläut werden durch folgende Mittel:

1. Durch Erwärmung. Erhitzt man dieselbe bis zum Sieden, so trübt sie sich in Folge einer Ausscheidung von Schwefel und damit tritt auch die Bläuung der Indigolösung wieder ein, die jedoch in der Regel nicht mehr so tief ist, als es die ursprüngliche war. Zugefügte Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure verursacht jedoch sofort eine Verdunklung der blauen Farbe.

Es muss jedoch hier bemerkt werden, dass die entfärbte Indigolösung auch in der Kälte und bei völligem Ausschluss der atmosphärischen Luft allmählich sich wieder bläut und je nach Umständen entweder wieder eben so tief, als sie es ursprünglich war, oder weniger. Dieser Unterschied hängt gänzlich von der Zeitdauer ab, während welcher die schweflige Säure mit dem Zink in Berührung gestanden. Je länger letztere gedauert, um so unvollständiger die Wiederherstellung der ursprünglichen Färbung der Indigotinctur sowohl bei gewöhnlicher als bei erhöhter Temperatur. Lässt man die schweflige Säure nur wenige Sekunden lang auf die Zinkfeile einwirken und entfärbt man mit dieser sauren Flüssigkeit gerade so viel Indigolösung, als hiervon entbläut werden kann, so wird letztere schon wenige Augenblicke nach stattgefundener Entfärbung anfangen sich wieder zu bläuen und nach einer oder zwei Stunden wieder so tief gefärbt erscheinen, als sie es ursprünglich gewesen, welche Wiederbläuung, wie schon be-

merkt, auch bei dem vollständigsten Ausschluss der atmosphärischen Luft stattfindet. Bei erhöhter Temperatur unter sonst gleichen Umständen erfolgt die Wiederherstellung der Farbe unserer entbläueten Indigolösuung sehr rasch.

2. Durch oxydirende Agentien. Sei die Indigolösung entbläut worden durch schweflige Säure, die nur einige Augenblicke mit Zink in Berührung gestanden oder durch solche, auf welche das Metall längere Zeit eingewirkt hat, immer wird sie in Berührung mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft wieder bis zu ihrer ursprünglichen Tiefe gebläut werden.

Am bequemsten erhält man diese Reaction durch Aussetzen von Papierstreifen an die Luft, welche Streifen mit der entfärbten Tinctur getränkt worden. Hat man zu letzterer nicht mehr saure Flüssigkeit gefügt, als eben zur Entbläuung nöthig ist, so färben sich die Streifen augenblicklich in der Luft blau, oder bläut sich sofort die Tinctur, wenn mit Luft geschüttelt. Natürlich wird auch die gleiche Wirkung hervorgebracht beim Vermischen der entfärbten Indigolösung mit einer hinreichenden Menge lufthaltigen Wassers. Dass stark ozonisirte Luft noch rascher als gewöhnliche bläut, bedarf kaum ausdrücklicher Erwähnung.

Wässriges Chlor, Brom, Jod, auch noch so stark mit Wasser versetzte Untersalpetersäure (nicht aber die stark verdünnte von aller Untersalpetersäure freie Salpetersäure) Chromsäure, Uebermangansäure, die Lösungen von Eisenoxydsalzen und Hypochloriten stellen, wenn sie nicht im Ueberflusse angewendet werden (weil in diesem Falle alle diese Materien den Indigo zerstören würden) die blaue Farbe der entfärbten Indigotinctur augenblicklich und vollkommen wieder her. Ebenso wirken die Oxyde der edlen Metalle, die Superoxyde des Bleies, Mangans u. s. w.

3. Durch Schwefelwasserstoff. Beim Einleiten des Gases in die entfärbte Indigolösung, bläut sich diese sofort wieder unter Ausscheidung von Schwefel.

Was unsere neutrale Flüssigkeit betrifft, so verhält sie sich zur Indigolösung ganz so wie die saure: jene besitzt nämlich wie diese ein ausserordentlich grosses Entbläuungs-

vermögen und alle Mittel, welche die Farbe der durch die saure Flüssigkeit entbläuten Indigotinctur wieder herstellen, bringen auch die gleiche Wirkung auf die durch die neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigolösung hervor.

In einem Punkte jedoch unterscheidet sich die durch die neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur von derjenigen, die durch die saure entbläut worden. Erstere nämlich wird bei völlig abgehaltener Luft weder in der Kälte noch bei der Siedhitze von selbst wieder blau, falls man vorher die in der Indigolösung vorhandene freie Säure vollständig, z. B. durch kohlensaures Natron neutralisirt hat. Die Bläuung tritt aber bei Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und schwefliger Säure ein, langsamer bei gewöhnlicher, rascher bei erhöhter Temperatur. Wird die Indigolösung nicht neutralisirt und wendet man zu ihrer Entbläuung nicht mehr neutrale Flüssigkeit an, als hiervon eben zur Entfärbung nöthig ist, so wird das Gemisch in der Wärme sich etwas bläuen.

Zu erwähnen ist noch die Thatsache, dass beim Schütteln der durch die neutrale Flüssigkeit entbläuten Indigotinctur mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft sich schweflige Säure entwickelt, und dass das Auftreten dieser Säure bei fortgesetztem Schütteln mit jenen Gasen so lange andauert, bis die ursprüngliche Färbung der Indigolösung wieder hergestellt ist. Hieraus scheint zu erhellen, dass das Hervorrufen der blauen Farbe des Indigos durch Sauerstoffgas zusammenfällt mit dem Auftreten von schwefliger Säure, d. h. dass diese beiden Erscheinungen in einem ursächlichen Zusammenhange stehen. Es fragt sich nun, welches die nächste Ursache der beschriebenen Entfärbungen und Wiederfärbungen der Indigolösung sei. Dass in der sauren Flüssigkeit es vorzugsweise die freie, braungelbe Säure und in der neutralen Flüssigkeit die Verbindung dieser Säure mit Zinkoxyd sei, welcher das Entbläuungsvermögen zugeschrieben werden muss, kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, da wir wissen, dass die andern in diesen beiden Flüssigkeiten enthaltenen Materien: die schweflige Säure und Zinksulfit nebst etwas Zinkhypo-

sulfit einen verhältnissmässig nur schwach entfärbenden Einfluss auf die Indigotinctur ausüben.

In welcher Weise bewirkt aber die eigenthümliche Säure oder deren Salze die Entfärbung des gelösten Indigoblaues? Dadurch etwa, dass dieser Farbstoff von jener Säure und deren Salzen desoxydirt wird? Die Thatsache, dass atmosphärische Luft, Ozon, Chlor, Brom, Jod und eine Reihe anderer oxydirender Agentien die entfärbte Indigolösung wieder bläuen, scheint zwar zu Gunsten dieser Annahme zu sprechen, allein folgende thatsächlichen Gründe scheinen mir diese Annahme durchaus nicht zuzulassen. Obigen Angaben gemäss kann die durch die saure Flüssigkeit entfärbte Indigolösung vollständig wieder gebläut werden ohne die Vermittlung einer oxydirenden Materie, ja überhaupt ohne irgend ein chemisches Agens; denn wie wir gesehen haben, wird die so stark entfärbte Indigotinctur wieder von selbst blau, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme.

Auch die durch die neutrale Flüssigkeit entbläute Indigolösung lässt sich ebenfalls ohne Mithülfe der atmosphärischen Luft oder irgend einer oxydirenden Materie wieder bläuen, dadurch, dass man dieselbe mit Salzsäure, Phosphorsäure u. s. w. versetzte. Hierzu kommt noch die Thatsache, dass die Farbe der sowohl vermittelst der sauren als der neutralen Flüssigkeit entbläuten Indigotinctur sogar durch eine desoxydirende Materie, nämlich durch Schwefelwasserstoff, wieder hergestellt werden kann.

Diese Umstände zusammen genommen machen es nach meinem Dafürhalten gewiss, dass die beschriebenen Entfärbungen und Wiederfärbungen der Indigolösung nicht auf einer Desoxydation und Reoxydation des in ihr enthaltenen Farbstoffes beruhen, sondern in etwas Anderem ihren Grund haben.

Mir scheint die Sache folgendermaassen sich zu verhalten; unsere eigenthümliche Säure und deren Salze heben die Farbe des gelösten Indigoblaues eben so auf, wie die schweflige Säure die Mehrzahl der blauen und rothen Blumenpigmente entfärbt und wie obigen Angaben zufolge, diese Säure und deren Salze auch selbst die Indigo-

lösung in schwachem Grade entbläuen. Die Wirkungen beider Säuren und deren Salze auf die Indigolösung würden sich daher nur dem Grade und nicht der Art nach unterscheiden.

So wenig wahrscheinlich es ist, dass die freie oder an Salzbasen gebundene schweflige Säure die Indigoschwefelsäure dadurch entbläuen, dass jene mit dieser eine bestimmte chemische Verbindung eingeht, ebenso wenig dürfte anzunehmen sein, dass die durch unsere saure und neutrale Flüssigkeit bewerkstelligte Entfärbung der Indigoschwefelsäure und ihrer Salze auf einer solchen Verbindung beruhen. Meiner Meinung verursachen unsere eigenthümliche Säure und deren Salze die besagte Entbläuung durch blose Berührung, oder, wenn man lieber will, durch katalytische Thätigkeit.

So lange diese Säure und deren Salze chemisch unverändert bleiben, so lange verharrt auch die mit ihnen vergesellschaftete Indigolösung in ihrem farblosen Zustand; werden aber jene durch irgend eine Ursache zersetzt, so hört auch damit ihr entbläuender Einfluss auf die Indigotinctur auf und muss diese wieder ihre ursprüngliche Färbung annehmen.

Es ist oben erwähnt worden, dass die saure und neutrale Flüssigkeit durch sehr verschiedenartige Mittel ihres ausserordentlichen Entbläuungsvermögens beraubt, d. h. zersetzt werden könne, und wie man aus den voranstehenden Angaben ebenfalls ersieht, sind die Mittel, wodurch dies bewerkstelligt wird, gerade auch diejenigen, durch welche man die Farbe der entbläuten Indigolösung wieder herstellen kann.

Da wir nun wissen, dass unsere eigenthümliche Säure in ihrem freien Zustande von sehr unbeständiger Zusammensetzung ist, d. h. sich freiwillig zersetzt, langsamer in der Kälte, rascher in der Wärme, so erklärt sich hieraus sehr leicht die Thatsache, dass die durch die saure Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur sich von selbst wieder bläut und zwar ebenfalls in der Wärme rascher, als bei gewöhnlicher Temperatur.

Da aber auch schon in der sauren Flüssigkeit ausser der freien stark entbläuenden Säure ein Salz derselben

vorhanden ist und zwar hiervon um so mehr, je länger das Zink auf die schweflige Säure eingewirkt hat, und die Salze unserer Säure ebenfalls ein ausserordentliches Entbläuungsvermögen besitzen, dieselben aber nicht freiwillig sich zersetzen, so begreift sich unschwer, warum die durch eine solche saure Flüssigkeit entfärbte Indigolösung selbst in der Wärme nicht völlig ihre ursprüngliche Färbung wieder erlangt; denn ein Theil der Tinctur wird durch ein unter diesen Umständen unzersetzbares entbläuendes Salz unserer eigenthümlichen Säure farblos gehalten.

Obigen Angaben gemäss, zersetzen sich die Salze dieser Säure nicht von selbst, weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur, thun dies aber wohl bei Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure u. s. w., indem hierdurch die Säure besagter Salze frei gemacht und damit auch der freiwilligen Zersetzung fähig wird.

Hieraus wird klar, warum die durch die neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigolösung sich nicht freiwillig wieder bläut, weder in der Kälte noch in der Hitze, dies aber bei Zusatz von Salzsäure u. s. w. thut und wir begreifen auch ferner, weshalb die durch die saure Flüssigkeit entbläute Indigotinctur in der Regel ihre volle ursprüngliche Färbung von selbst nicht wieder erlangt, wohl aber durch die Vermittelung der Salzsäure dies thut. Diese Säure zerlegt das entbläuende Salz, welches in kleinerer oder grösserer Menge, je nach den vorhin bezeichneten Umständen auch in der sauren Flüssigkeit schon vorhanden ist und einen Theil der Indigolösung entbläut erhält. Zersetzt sich die in Freiheit gesetzte Säure, so färbt sich auch die Indigotinctur wieder. Ebenso erklärt sich die Thatsache, dass Indigolösung, die man nicht mit kohlensaurem Natron neutralisirt und nur mit so viel neutraler Flüssigkeit vermischt hat, als hiervon zur Entbläuung der Tinctur erforderlich gewesen, sich von selbst wieder bläut, in der Wärme rascher, als in der Kälte. Da die gewöhnliche Indigolösung immer noch freie Schwefelsäure enthält, so muss diese zersetzend auf einen Theil des entbläuenden Salzes einwirken, d. h. dessen Säure in Freiheit setzen und insoferne diese allmählich sich zersetzt, wird derjenige Theil der

Indigolösung, welcher durch besagtes Salz entfärbt gehalten wurde, sich wieder bläuen müssen. Dass atmosphärische Luft, gewöhnliches Sauerstoffgas, Ozon, Untersalpetersäure, Eisenoxydsalze u. s. w., die durch die saure und neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur augenblicklich wieder bläuen, rührt von der Leichtigkeit her, mit welcher unsere eigenthümliche Säure und deren Salze Sauerstoff aufnehmen, in Folge dessen sie eine chemische Veränderung erleiden und damit auch ihr ausserordentliches Entbläuungsvermögen einbüssen. Schwefelwasserstoff wirkt auf die gleiche Säure und deren Salze zersetzend ein, unstreitig deshalb, weil der Wasserstoff des Hydrothions mit dem Sauerstoff der freien wie auch der an Salzbasen gebundenen Säuren sich verbindet in ähnlicher Weise, wie der Schwefelwasserstoff die freie schweflige Säure zerlegt.

Hieraus wird vollkommen begreiflich, warum die durch die saure und neutrale Flüssigkeit entfärbte Indigotinctur vermittelst Schwefelwasserstoff sofort wieder gebläut wird.

Bei diesem Anlasse kann ich nicht umhin, noch ein Mal auf die Analogie hinzuweisen, welche zwischen den mittelst schwefliger Säure gebleichten blauen und rothen Blumenpigmenten und der durch unsere eigenthümliche Säure und deren Salze entfärbten Indigolösung besteht. Wie die Farbe der ersteren durch oxydirende Mittel und Schwefelwasserstoff wieder hervorgerufen wird, so auch diejenige der Indigotinctur. Was die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandelt oder zerstört, färbt die Blumen wieder; was die chemische Zusammensetzung unserer eigenthümlichen Säure verändert, stellt auch die durch letztere oder durch ihre Salze aufgehobene blaue Färbung der Indigolösung wieder her.

Wenn nun über die nächste Ursache der Entbläuung der Indigotinctur kein Zweifel walten kann; wenn es gewiss ist, dass das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau durch unsere eigenthümliche Säure oder deren Salze keine Desoxydation erleidet; wenn es sich schwer einsehen lässt, zu welcher Art von chemischer Verbindung besagte Säure oder deren Salze mit der Indigoschwefelsäure oder deren

Verbindungen mit Basen (denn auch die indigoschwefelsauren Salze werden durch unsere saure und neutrale Flüssigkeit entfärbt) sich vereinigen sollen, so ist man, wie mir scheint, beinahe gezwungen zu vermuthen, dass die erwähnte Entfärbung eine Contactswirkung sei, hervorgebracht durch unsere eigenthümliche Säure und deren Salze auf das mit Schwefelsäure vergesellschaftete Indigoblau.

In früheren Mittheilungen habe ich wahrscheinlich zu machen gesucht, dass freier oder gebundener Sauerstoff, je nach dem höheren oder niederen Grade seiner chemischen Erregtheit mehr oder weniger Licht auslösche und damit das Gefärbtsein so vieler Sauerstoffverbindungen wie auch die Farbenveränderung in Zusammenhang zu bringen getrachtet, welche diese Verbindungen bei ihrem Temperaturwechsel oder bei Anwesenheit gewisser Substanzen (z. B. der Anwesenheit der schwefligen Säure oder deren Salze in Eisenoxydsalzlösungen) zeigen.

Meine Ansicht geht nun dahin, dass es gewichtige Materien gebe, welche, wie die Wärme, das Licht und die Elektricität, das Vermögen besitzen, durch ihre blosse Gegenwart die chemische Thätigkeit des in gewissen Verbindungen enthaltenen Sauerstoffs entweder zu erhöhen oder zu vermindern, und ich bin ferner der Meinung, dass sogar eine und eben dieselbe Substanz in gewissen Fällen die eine dieser Wirkungen, in anderen Fällen aber die entgegengesetzte hervorzubringen vermöge, gerade so wie auch die Wärme, das Licht und die Elektricität die chemische Affinität der Stoffe zu einander bald erhöhen, bald vermindern, chemische Verbindungen bilden oder aufheben können.

Vom Indigo weiss man, dass er unter gegebenen Umständen farblos wird, nach den Einen dadurch, dass er Sauerstoff verliert, nach Anderen dass er Wasserstoff aufnimmt.

Aus Gründen, welche hier anzuführen nicht am Orte ist, halte ich die erstere Ansicht für die richtigere und nehme ich an, dass der Sauerstoff, welchen das Indigoweiss bei seiner Umwandlung in Indigoblau aufnimmt, in einen Zustand trete, ähnlich demjenigen, in welchen der

Sauerstoff versetzt wird, der das Stickoxyd in Untersalpetersäure, das Eisenoxydulhydrat in Eisenoxyd u. s. w. überführt.

Der mit dem Indigoweiss, Stickoxyd, Eisenoxydul u. s. w. zusammengetretene Sauerstoff lässt sich, wie wohl bekannt, unter gegebenen Umständen leicht wieder auf andere oxydirbare Materien übertragen, was beweist, dass derselbe in einem Zustande sich befindet, wesentlich verschieden von demjenigen, in welchem der Sauerstoff des Indigoweiss, des Stickoxydes und des Eisenoxyduls existirt. Nach meiner Ausdrucksweise enthält das Indigoblau, die Untersalpetersäure und das Eisenoxyd erregten Sauerstoff, und ist es dieser, den ich als die nächste Ursache der Färbung dieser Sauerstoffverbindungen anzusehen geneigt bin.

Wie das Indigoweiss, das Stickoxyd und Eisenoxydulhydrat erleiden bekanntlich noch manche andere Materien organischer und unorganischer Art durch Sauerstoffaufnahme eine Farbenveränderung, wie z. B. das Quajak, das Manganoxydulhydrat u. s. w., und zwar befindet sich der zu diesen Substanzen getretene Sauerstoff ebenfalls in dem Zustande leichter Uebertragbarkeit oder der chemischen Erregung.

Es fragt sich nun, wie das so grosse Lichtauslöschungsvermögen des in Schwefelsäure gelösten Indigoblaus (d. h. die Farbe des Indigos) durch unsere eigenthümliche Säure oder deren Salze aufgehoben werden. Nach meinem Dafürhalten ganz in derselben Weise, in der z. B. die Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w. die an und für sich schon oder durch schweflige Säure oder Gallussäure dunkel gefärbten Eisenoxydsalzlösungen entfärben, oder auch wie die schweflige Säure die Farbe der blauen und rothen Blumenpigmente aufhebt. Ich bin nämlich geneigt anzunehmen, dass unsere eigenthümliche Säure und deren Salze auf den erregten Sauerstoff des Indigos, wie der Schwefelwasserstoff u. s. w. auf den gleichbeschaffenen Sauerstoff des Eisenoxydes einwirken, so nämlich, dass sie den Grad der chemischen Erregtheit dieses Sauerstoffes und eben dadurch dessen Lichtauslösungsvermögen vermindern.

Jedes Mittel, welches unsere eigenthümliche Säure oder deren Salze zerstört, muss deshalb auch den Einfluss aufheben, den diese Säure oder Salze auf den chemischen Zustand des im Indigoblau enthaltenen Sauerstoffs ausüben, oder muss die entfärbte Indigotinctur wieder bläuen. Es ist wohl möglich, dass die beschriebene Entfärbung des Indigoblaus einen anderen als den von mir angenommenen Grund habe; für jetzt wüsste ich keinen bessern anzugeben, es könnte mir aber nur erwünscht sein, wenn andere Chemiker die besagte Erscheinung genügender zu erklären wüssten, als ich es zu thun versucht habe.

Schliesslich sei über die Farbenveränderungen, deren das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau fähig ist, noch Folgendes bemerkt: Kalilösung zu Indigotinctur getröpfelt, die durch unsere saure oder neutrale Flüssigkeit entbläut worden, färbt sich gelb, und hat man so viel Kalilösung zu der entfärbten Tinctur gefügt, bis diese eine merklich stark gelbe Färbung angenommen, so wird das Gemisch beim Schütteln mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas nach einander sehr verschiedenartige Farben zeigen. Schüttelt man nur einen Augenblick, so färbt sich die Flüssigkeit hell, welche Färbung aber sofort wieder verschwindet, um bei wiederholtem schwachen Schütteln abermals sich zu röthen. Dieser Farbenwechsel findet unter den angegebenen Umständen um so öfter statt, je grösser der Ueberschuss der sauren oder neutralen Flüssigkeit ist, den man zur Entbläuung der Indigotinctur angewendet hat. Verschwindet die durch mässiges Schütteln mit Luft hervorgebrachte rothe Färbung nicht mehr und führt man durch schwaches Schütteln weitere Luft in das Gemisch ein, so röthet sich dieses immer tiefer, wird dunkelviolett und eine Reihe von Farbenschattirungen hindurchgehend, endlich grau, was sich durch Wasserzusatz in Blau überführen lässt.

Je rascher das Schütteln mit Luft, desto schneller erfolgt der beschriebene Farbenwechsel, so dass man unser Gemisch in wenigen Augenblicken gelb, sehr verschiedenartig roth, violett, grün u. s. w. gefärbt sehen kann.

Je nach dem Grade der Verdünnung der Indigotinctur, der Menge und der Stärke der angewendeten Kalilösung und der entbläuenden sauren oder neutralen Flüssigkeit fällt der Farbenwechsel so oder anders aus. Fügt man z. B. verdünnter Indigolösung nur eben so viel von der entbläuenden Flüssigkeit zu, als zur Entfärbung nothwendig, so stellen einige Tropfen Kalilösung die blaue Farbe der Indigotinctur ohne Schütteln mit Luft wieder her; setzt man nur einen schwachen Ueberschuss der entbläuenden Flüssigkeit nebst einigen Tropfen Kalilösung zur Indigotinctur, so färbt sich letztere zwar erst beim Schütteln mit Luft, aber nicht roth u. s. w., sondern auf einmal blau.

Worauf dieser Farbenwechsel beruht, kann ich noch nicht angeben, so viel ist gewiss, dass derselbe wesentlich von einem Oxydationsprocesse abhängt, da er ohne die Anwesenheit von Sauerstoff nicht eintritt.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Kali- oder Natronlösung in hinreichender Menge zu Indigotinctur gefügt, diese grüngelb färbt. Ich finde nun, dass die blaue Farbe der Tinctur wieder hergestellt wird, sowohl durch Neutralisiren des Kalis u. s. w. mit Säuren, als auch durch blossen Zusatz einer gehörigen Menge von Wasser. Durch Kali u. s. w. entbläute Indigotinctur, die man längere Zeit stehen lässt, kann weder durch die angegebenen noch anderweitigen Mittel wieder gebläut werden, ob die Luft von ihr abgeschlossen sei oder nicht, diese Thatsachen zeigen, dass das Kali u. s. w. das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau anfänglich chemisch nicht merklich verändert und die erwähnte Entbläuung in ähnlicher Weise bewerkstelligt wird wie durch Alkalien die Veränderung der Farbe mancher organischen Pigmente; des Veilchenblaues u. s, w.

Der Vollständigkeit wegen füge ich noch bei, dass die durch Kalilösung grüngelb gefärbte Indigotinctur auch vermittelst Zuckers wieder gebläut werden kann, was am leichtesten so geschieht, dass man ein Stück gewöhnlichen Zuckers mit der kalihaltigen Indigolösung übergiesst. Im Augenblick, wo der Zucker von der Flüssigkeit durchdrungen wird, färbt sich derselbe blau, falls nämlich die

Kalilösung noch nicht lange mit der Indigotinctur vermsicht gewesen.

IV. Ueber eine eigenthümliche Entbläuung der Lakmus-Tinctur.

Wie wohl bekannt, röthet die schweflige Säure die Lakmus-Tinctur, reagiren auf letztere die doppelt-schwefligsauren Alkalien neutral, die einfach-sauren alkalisch und die löslichen Sulfite der Oxyde der schweren Metalle sauer. Auch die alkalischen unterschwefligsauren Salze, welche man bei der Behandlung der Sulfite mit Schwefel, der vielfach geschwefelten alkalischen Metalle mit atmosphärischer Luft u. s. w. erhält, lassen die Lakmus-Tinctur blau Die braungelbe Flüssigkeit, welche beim Durchgange eines Volta'schen Stromes durch wässrige, schweflige Säure an der negativen Elektrode entsteht (auch wenn mit Kali oder Natron neutralisirt), besitzt das Vermögen, die Lakmus-Tinctur augenblicklich zu entbläuen und ihr eine bräunlichgelbe Färbung zu geben.

In gleicher Weise wirkt ein Gemisch von phosphoriger und schwefliger Säure auf die Lakmus-Tinctur ein. Tröpfelt man in etwas concentrirte phosphorige oder phosphatische Säure so viel Lakmus-Tinctur, bis das Gemenge lebhaft roth gefärbt erscheint und fügt man nun demselben einige schweflige Säure zu, so entfärbt sich die Flüssigkeit in wenigen Secunden bei gewöhnlicher und beinahe augenblicklich bei etwas erhöhter Temperatur.

Den beiden Flüssigkeiten, welche wir im voranstehenden Abschnitte die saure und neutrale genannt haben und die bei der Einwirkung des Zinkes, Eisens u. s. w. auf wässrige, schweflige Säure entstehen, kommt ebenfalls in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen zu, die Lakmus-Tinctur zu entbläuen oder das blaue oder geröthete Lakmus-Papier zu bleichen.

Dass diese Entbläuung der Lakmus-Tinctur nicht auf einer Zerstörung des Farbstoffes beruht, geht aus der Thatsache hervor, dass sich die Farbe besagter Tinctur wiederherstellen lässt und zwar durch alle die oxydirenden Mittel, welche die vermittelst unserer eigenthümlichen Säure des Schwefels oder deren Salze entfärbte Indigo-

Tinctur wieder bläuen; z. B. durch Ozon, gewöhnliches Sauerstoffgas, atmosphärische Luft, Chlor, Eisenoxydsalze u. s. w.

Ist die Lakmus-Tinctur durch unsere im vorigen Abschnitte so oft erwähnte saure oder neutrale Flüssigkeit entbläut worden, so wird dieselbe beim Schütteln mit Sauerstoff u. s. w. natürlich roth, anstatt blau; die durch ein Kalisalz unserer eigenthümlichen Säure gebleichte Tinctur aber blau. Am bequemsten überzeugt man sich von der Richtigkeit dieser Angaben, indem man blaues Lakmus-Papier in die saure oder neutrale Flüssigkeit taucht: das weiss gewordene Papier röthet sich in der Luft rasch.

Nicht unterlassen darf ich zu bemerken, dass Schwefelwasserstoffgas die gebleichte Lakmustinctur nicht wieder bläut oder röthet; auch die Herstellung der Farbe nicht bewerkstelligt werden kann durch Erhitzung mit oder ohne zugesetzte Salzsäure u. s. w.

Diese Thatsachen scheinen es wahrscheinlich zu machen, dass der nächste Grund der Entfärbung der Lakmustinctur in einer Desoxydation des Farbstoffes liegt, bewerkstelligt durch die eigenthümliche Säure des Schwefels und die Wiederfärbung des Lakmus durch Sauerstoff u. s. w. auf einer Reoxydation des Farbstoffes beruhe.

XXXVII.
Ueber die Beschaffenheit der Lava des Aetna von der Eruption im Jahre 1852.

Von

Karl Ritter von Hauer,
k. k. Hauptmann.

(Aus den Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XI, pag. 87.)

Die Laven des Aetna sind in chemischer wie mineralogischer Beziehung mehrfach untersucht worden. Ken-

nedy*) zerlegte eine Lava von Sta. Venera, und eine von dem grossen Strome, welcher im Jahre 1669 einen Theil von Catanea zerstörte; diese letztere untersuchte später auch Löwe**). Ueber die Lava des Ausbruches vom Jahre 1838 berichteten Newbold***) und Abich†). Endlich haben auch Leopold v. Buch††) und Gustav Rose†††) über die mineralogische Beschaffenheit derselben Mittheilungen gemacht. Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Zusammensetzung der Aetna-Laven im Wesentlichen stets unverändert blieb, während die relativen Gemengtheile mitunter ein wechselndes Verhältniss zeigten. Abich bezeichnete sie in Folge seiner umfassenden Untersuchungen zur Reihe der Dolerite gehörend, aus welchen die Gesteinmassen der ganzen oberen Kuppe des Vulcans bestehen, so dass die heutigen Laven, dem äusseren Ansehen nach, kaum von denselben zu unterscheiden sind. Ich hatte Gelegenheit, einige Stücke der Lava der jüngsten Eruption im Jahre 1852 im chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt zu untersuchen, und fand auch in dieser jene merkwürdige Uebereinstimmung, bezüglich ihrer Zusammensetzung bestätigt. Herr Sectionsrath L. v. Heufler und Herr G. Rösler hatten dieselben am Aetna selbst gesammelt und an die erwähnte Anstalt übergeben. Diese Lava ist von dunkelgrauer Farbe und sehr porös. So weit die Masse krystallinisch, was bei dem grössten Theile derselben der Fall ist, besteht sie nach einer mineralogischen Untersuchung von Dr. Kenngott aus Labrador und Augit, mit einzelnen eingesprengten Olivinkörnern. Die Anwesenheit des Magneteisens giebt sich durch eine, wiewohl sehr geringe Wirkung auf die Nadel zu erkennen, wie dies von

---

*) Rammelsberg, Handwörterbuch, I. Abth., S. 383.

**) Poggendorff's Annalen XXXVIII. Bd., S. 151.

***) *Ann. des mines, 3. série,* 19, pag. 387.

†) Geologische Beobachtungen über d. vulcanischen Erscheinungen in Ober- und Mittel-Italien, I. Bd., S. 121.

††) Poggendorff's Annalen XXXVII. Bd., S. 188.

†††) Ebendaselbst, XXXIV. Bd., S. 29.

Abich schon bei den früheren Laven angegeben wurde. Das spec. Gew. ist = 2,86, während Abich jenes der Lava vom Jahre 1838 zu 2,94 angiebt. Diese geringe Verschiedenheit mag darin ihren Grund haben, dass ich mich zur Bestimmung desselben kleiner Stücke bediente, welche vor der zweiten Wägung ausgekocht wurden, während Abich hiezu die Substanz in Pulverform anwandte. Zur Analyse selbst wurde eine hinlängliche Menge gepulvert, so dass alle im Folgenden angegebenen Bestimmungen mit Theilen derselben Masse ausgeführt werden konnten, um das annäherndste Resultat der durchschnittlichen Zusammensetzung zu erzielen.

Bei jeder der beiden, im Folgenden angeführten Analysen, aus welchen das Mittel gezogen wurde, da sie hinlänglich genau übereinstimmten, wurde eine zweifache gewogene Menge der Substanz angewandt. Für die eine Parthie diente als Aufschliessungsmittel kohlensaures Natron und hierin wurden die Kieselsäure und alle Basen, mit Ausnahme der Alkalien, ihrer Menge nach bestimmt. Der Gang war in Kürze folgender. Die, längere Zeit im Flusse erhaltene Masse wurde nach dem Abkühlen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst, eingedampft, wieder gelöst, und von der Kieselsäure getrennt. Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul wurden gemeinschaftlich gefällt, die Thonerde durch Kalihydrat, Eisenoxyd und Manganoxydul durch bernsteinsaures Ammoniak getrennt, und letzteres als kohlensaures gefällt. Der Kalk wurde als kohlensaurer, die Magnesia als pyrophosphorsaure gewogen.

Die zweite Menge wurde mit kohlensaurem Baryt über der Gaslampe mit dem Gebläse aufgeschlossen. Die zu einer Schlacke geschmolzene Masse wurde gelöst, und nach Trennung von der Kieselsäure die oben erwähnten Basen mit Ausnahme der Talkerde, so wie der zugesetzte Baryt, abgeschieden. Dieser letztere wurde durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, und durch tropfenweises Zusetzen derselben mittelst einer Pipette ein Ueberschuss möglichst vermieden.

Die noch rückständige Talkerde und die Alkalien wurden nach dem Eindampfen vollends in schwefelsaure Salze verwandelt, gelöst und mit essigsaurem Baryt zersetzt. Nach Trennung des entstandenen schwefelsauren Baryts, Eindampfen und Glühen der Masse, wurde diese in Wasser gelöst, die Kali und Natron enthaltende Lösung von den kohlensauren Erden abfiltrirt, eingedampft und die Alkalien als Chlormetalle bestimmt.

Die Analyse der Lava als Ganzes ergab in 100 Th.:

	I.	II.	Im Mittel.
Kieselsäure	49,41	49,85	49,63
Thonerde	22,55	22,40	22,47
Eisenoxydul	10,84	10,76	10,80
Manganoxydul	0,52	0,75	0,63
Kalkerde	9,27	8,83	9,05
Talkerde	2,54	2.82	2,68
Natron	3,00	3,15	3,07
Kali	0,99	0.97	0,98
	99.12	99,53	99,31

Betrachtet man diese Analyse, so ist, mit Ausnahme des relativen Verhältnisses der Thonerde zum Eisenoxydul, die Zusammensetzung fast genau dieselbe, welche Löwe für die Lava des Ausbruches vom Jahre 1669 fand. Diese enthält nämlich in 100 Th., zufolge seiner Untersuchung:

Kieselsäure	48,83
Thonerde	16,15
Eisenoxydul	16,32
Manganoxydul	0,54
Kalkerde	9,31
Talkerde	4,58
Natron	3,45
Kali	0,77
	99,95

Abich berechnet nach dieser Analyse, dass dieselbe aus 54,80 Labrador, 34,16 Augit, 7,98 Olivin und 3,06 Magneteisen bestehe. Er giebt den Gehalt an Kieselsäure in der Lava vom Jahre 1838 zu 48,98 p. C. an, was in Uebereinstimmung mit der von ihm nachgewiesenen mineralogischen Beschaffenheit derselben eine den beiden erwähnten ebenfalls ganz analoge Zusammensetzung vermuthen lässt.

Obgleich die krystallisirten Mineralien, in den von mir untersuchten Stücken, nicht von solcher Grösse ausge-

schieden waren, um sie mechanisch trennen und einzeln für sich zerlegen zu können, so wurde doch eine Scheidung der in Säuren löslichen und unlöslichen Bestandtheile nicht ausgeführt, da durch diese Zerlegung und durch Analysen des gelatinirenden und nicht gelatinirenden Antheiles für die nähere Kenntniss der, insbesondere in Laven von solcher Beschaffenheit, enthaltenen Gemengtheile wenig zu erreichen ist. Bischof*) zeigte, gestützt theils auf eigene, theils auf die Versuche von Kersten und Girard, wie dieses Verfahren eher geeignet sei, zu ganz irrthümlichen Schlüssen zu führen. Die Menge des in Säuren löslichen Antheils betrug nach Versuchen, welche ich anstellte, 20 bis 26 p. C., und ich überzeugte mich so, dass ganz seiner Ansicht gemäss bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, je nach dem Grade der Concentration und Temperatur derselben und der Dauer ihrer Einwirkung, die erhaltenen Resultate in zu hohem Grade verschieden sind, um an die unbedingte Ausscheidung irgend eines bestimmten Antheils denken zu können. In der That fiele der Nutzen einer solchen Scheidung auch im günstigen Falle bei einem Gemenge hinweg, bei welchem, wie im vorliegenden, die einzelnen Bestandtheile schon mineralogisch nachweisbar sind und die geringe Menge amorpher Grundmasse wohl auch nichts anderes sein kann, als die krystallinisch ausgeschiedenen Mineralien; wenn gleichwohl andererseits der eigentliche Anhaltspunkt dadurch fehlt, von welchem aus es möglich wäre, die procentischen Mengen der einzelnen Bestandtheile zu berechnen. Wollte man so den Olivin aus der gefundenen Menge der Talkerde berechnen, so reicht diese hin, um 5,33 p. C. Olivin zu geben, allein es liegt nicht der entfernteste Grund vor, aus der ganzen Menge der Talkerde denselben zu berechnen, da ja auch der Augit und selbst der Labrador Talkerde enthalten können. Den Labrador und Augit ihrer Menge nach zu berechnen, würde eben so nur durch willkührliche Voraussetzungen ermöglicht werden, da für den Labrador die

*) Lehrbuch der chem. und physik. Geologie. II. Bd. S. 628.

Alkalien, wie Bischof gezeigt hat, durchaus keinen sicheren Anhaltspunkt bieten, während die Augite in noch höherem Grade jedes charakteristischen Bestandtheiles entbehren. Ich glaubte demnach in Betreff einer allfälligen Scheidung mich auf folgende Versuche beschränken zu müssen: Kleine Stücke wurden mit mässig concentrirter Chlorwasserstoffsäure bei gelinder Temperatur längere Zeit digerirt. Die Lösung enthielt 0,80 p. C. Talkerde. Nach den Versuchen von Girard*) wird hiebei der Olivin vollständig zersetzt, hingegen in sehr geringem Maasse Labrador und Augit. Kleine Stücke ferner, welche unter der Loupe frei von beigemengten Olivinkörnern erschienen, ergaben 1,57 p. C. Talkerde. Legt man die oben im Mittel gefundene Gesammtmenge der Talkerde (2,68 p. C.) zu Grunde, so dürfte das Mittel dieser beiden Bestimmungen 0,95 p. C. die Menge der Talkerde sehr nahe angeben, welche im Olivin enthalten ist, und es entspricht diese Menge 1,89 p. C. Olivin. Eben so wurde ein Theil der fein gepulverten Lava mit schwach verdünnter Chlorwasserstoffsäure bei einer Temperatur unter der Siedhitze längere Zeit behandelt, wobei wohl anzunehmen, dass das Eisenoxyd ungelöst geblieben, und nur Eisenoxydul in Lösung übergegangen sei. Die Lösung enthielt 9,16 p. C. Eisenoxydul. Zieht man diese von der im Mittel angegebenen Gesammtmenge des Eisenoxyduls (10,80 p. C.) ab, so erübrigen 1,64 p. C., welche als Eisenoxyd berechnet (1,82 p. C. Fe_2O_3) mit der entsprechenden Menge Eisenoxydul (0,82 p. C. FeO) 2,64 p. C. Magneteisen ergeben, und es dürften diese Angaben um so mehr sich der Wahrheit nähern, da der Olivin, ein an Kieselsäure armes Mineral, und das Magneteisen hier als eine ursprüngliche Bildung, in grösserer Menge vorhanden gedacht, die Menge der Kieselsäure unter der gefundenen Menge erscheinen lassen müssten. Bringt man sonach von der obigen mittleren Analyse diese Quantitäten von Olivin nach der Formel $10(3MgO, SiO_3) + 3FeO, SiO_3$ und das Magneteisen in Abzug, so erübrigen:

*) Rammelsberg, Handwörterb. I. Abth. S. 77.

		In 100 Th.:	Sauerst.:	
Kieselerde	48,85	51,44	26,72	
Thonerde	22,47	23,66	11,04	
Eisenoxydul	8,18	8,61	1,91	
Manganoxydul	0,63	0,66	0,15	
Kalkerde	9,05	9,53	2,72	17,55
Talkerde	1,73	1,82	0,73	
Kali	0,98	1,03	0,17	
Natron	3,07	3,23	0,83	
	94,96	99,98		

Bischof weist nach*), dass im Labrador, wie im thonerdehaltigen Augit der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen sich wie 3 : 2 verhalte, und dass daher in einer Lava, welche bloss Labrador und thonerdehaltigen Augit enthält, und noch keine Zersetzung erlitten hat, die Menge der Kieselsäure zwischen 55,75 und 47,05 p. C. betragen müsse; dass dieses Maximum nur statt haben könne, wenn der Labrador sehr vorherrschend ist, während ein dem Minimum sich nähernder Gehalt, eine überwiegende Menge des Augits vermuthen lasse. Es verhält sich aber nach der obigen Analyse die Sauerstoffmenge der Kieselsäure zu jener der Basen = 3 : 1,97, das ist fast genau = 3 : 2. Dieses Verhältniss berechtigt also zu der Annahme, dass der Augit ein thonerdehaltiger sei, so wie die Menge der Kieselsäure für sich hinlänglich zeigt, dass ausser den genannten Mineralien keine andere an Kieselsäure reichere Feldspathspecies, oder ein daran ärmeres Fossil zugegen sein könne, was auch mit der mineralogischen Wahrnehmung in vollem Einklange steht. Was endlich ihre relativen Mengen beträgt, so zeigt der Gehalt von 51,44 p. C. Kieselsäure, welcher nahe in Mitte der von Bischof bezeichneten Grenzen steht, dass weder die eine noch die andere dieser Species sehr vorherrschend sein könne, während sie zusammen den Hauptbestandtheil dieser Lava bilden.

Recapitulirt man nunmehr das Ganze, so ergiebt sich diese Lava als ein Gemenge von nahe 95 p. C. fast gleicher Theile von Labrador und Augit, nahe 2 p. C. Olivin und 3 p. C. Magneteisen.

*) Lehrb. d. chem. u. physik. Geologie. II. Bd. S. 630.

XXXVIII.
Ueber die Angelicasäure und Zimmtsäure.

Von

L. Chiozza.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* Dec. 1853, p. 435.)

Wenn man Römisch-Kamillenöl mit Kalihydrat behandelt, so beobachtet man drei wohl unterschiedene Phasen in der Reaction. Zuerst verbindet sich das Oel einfach mit dem Kali und bildet eine röthliche gelatinöse Masse, aus welcher das Oel durch Wasser unverändert wieder abgeschieden wird.

Fährt man fort, dieses erste Produkt mässig zu erhitzen, so tritt bald eine zweite Reaction ein, bei welcher sich die Temperatur schnell erhöht; es entwickelt sich Wasserstoff, der mit Dämpfen des Kohlenwasserstoffs des Oels gemischt ist, und man erhält eine fast trockne Salzmasse, die aus angelicasaurem Kali und dem überschüssig angewendeten Kali besteht.

Zersetzt man das Kalisalz durch eine verdünnte Säure, so schwimmt die Angelicasäure als ein schwach gefärbtes Oel oben auf, das beim Erkalten zu einer schön krystallinischen Masse erstarrt.

Die beiden ersten Phasen der Reaction sind schon von Gerhardt beobachtet worden, welcher die Bereitung der Angelicasäure aus Römisch-Kamillenöl angegeben hat. Gerhardt erhielt aber öfters im Verhältniss zu der Menge des angewendeten Oels eine sehr geringe Quantität Säure, und dieselbe wollte nicht krystallisiren.

Als ich mir auf die angegebene Weise Angelicasäure bereiten wollte, beobachtete ich dieselben Erscheinungen; die Säure blieb oft flüssig, und in diesem Falle hatte sie den penetranten Geruch der krystallisirbaren Essigsäure.

Dieser Umstand erregte meine Aufmerksamkeit. Die Angelicasäure ist in der That ihrer Zusammensetzung nach homolog mit der Acrylsäure und Oelsäure, und diese geben

bekanntlich unter dem Einfluss oxydirender Mittel Essigsäure. Hiernach war es natürlich, anzunehmen, dass die Angelicasäure zu derselben Kategorie als die genannten Säuren gehöre. Um Gewissheit zu erlangen, unterwarf ich ein inniges Gemisch von angelicasaurem Kali und Kalihydrat dem Einfluss der Wärme. Als dasselbe anfing zu schmelzen, beobachtete ich eine Wasserstoffentwicklung, die viel bedeutender war, als diejenige, welche bei der Umwandlung des Oels in Angelicasäure eintrat.

Ist diese dritte Phase der Reaction des Kalis auf Römisch-Kamillenöl einmal eingetreten, so ist es schwer, ihren Fortgang zu hemmen, selbst wenn man aufhört zu erwärmen. Als die Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte, liess ich die Salzmasse erkalten und zersetzte sie durch Schwefelsäure. Es schied sich nicht die geringste Spur Angelicasäure aus. Statt derselben erhielt ich ein Gemisch von Essigsäure und Propionsäure, die ich von dem schwefelsauren Kali leicht durch Destillation trennen konnte. Die destillirte Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron genau gesättigt und bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Am folgenden Tage hatten sich glänzende Nadeln von essigsaurem Natron in reichlicher Menge abgesetzt.

Dieses durch Umkrystallisiren gereinigte und in der Wärme durch salpetersaures Silberoxyd zersetzte Salz gab glänzende leichte Krystalle, die alle Eigenschaften des essigsauren Silberoxyds besassen.

0,335 Grm. dieses Salzes gaben 0,229 Silber.

0,260 Grm. desselben Salzes gaben 0,137 Kohlensäure und 0,045 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	Gefund.	Berechn.
C	14,3	14,3
H	1,9	1,8
Ag	64,5	64,6
O	19,3	19,3
	100,0	100,0

Die Mutterlauge, aus welcher das essigsaure Natron krystallisirt war, wurde in der Siedhitze mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt; beim Erkalten krystallisirte ein Salz

in Körnern und in schweren aus feinen Nadeln bestehenden Warzen, die durch Decantation leicht gewaschen werden konnten.

0,477 Grm. dieses Salzes gaben 0,284 Silber.

0,420 Grm. desselben Salzes gaben 0,299 Kohlensäure und 0,099 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	Gefund.	Berechn.
C	19,4	19,8
H	2,6	2,7
Ag	59,5	59,6
O	18,5	17,9
	100,0	100,0

Man sieht aus diesen Zahlen, dass das Salz propionsaures Silberoxyd war. Im Uebrigen besass es alle Eigenschaften des letzteren.

Diese Umwandlung der Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure erklärt, warum man bei der Bereitung derselben aus Kamillenöl oft nur sehr geringe Ausbeute erhält. Eine Steigerung der Temperatur um einige Grade reicht in der That hin, die Zersetzung der Angelicasäure in Essigsäure und Propionsäure zu bewirken. Man kann sich sogar auf diese Weise grosse Mengen der letzteren Säure in sehr reinem Zustande darstellen.

Wurde die Angelicasäure nur unvollständig zersetzt, so bleibt sie in der Essigsäure und Propionsäure gelöst, und dieses Gemisch bildet auf der Flüssigkeit eine ölige Schicht von durchdringendem, dem der Valeriansäure ähnlichen Geruch.

Als ich diese Resultate Gerhardt, in dessen Laboratorium ich sie erhielt, mittheilte, forderte mich dieser auf, einen Versuch zu wiederholen, den er selbst hinsichtlich der Reaction einer alkalischen Kalilösung auf Kamillenöl angestellt hatte. Diese Reaction hatte ihm eine flüssige Säure von sehr übeln, dem der Valeriansäure ähnlichen Geruch gegeben, deren Silber- und Barytsalze deutlich dieselben Mengen Basis enthielten als die entsprechenden Salze der Valeriansäure. Da nun die Salze der Angelicasäure fast gleiche Zusammensetzung haben (Valeriansäure hat 2 Atome Wasserstoff mehr als Angelicasäure), so vermuthete Gerhardt, dass die von ihm für Valeriansäure

gehaltene saure Flüssigkeit nur Angelicasäure gewesen, die durch ein Wenig Essigsäure und Propionsäure in flüssigem Zustande erhalten worden sei, und dass sich mithin seine Bestimmungen auf angelicasaure Salze bezögen.

Bestimmungen Gerhardt's.

		Berechnet	
		für angelicasaure Salze.	für valeriansaure Salze.
Baryum des Barytsalzes	40,5	40,7	40,3
Silber des Silbersalzes	51,9	52,1	51,7

Bei Wiederholung des Versuchs fand ich Gerhardt's Vermuthung vollkommen bestätigt.

Es ist somit nachgewiesen, dass die Angelicasäure, nicht nur ihrer Zusammensetzung nach, sondern auch ihren Eigenschaften nach mit Acrylsäure und Oelsäure homolog ist.

Die Reaction des Kali auf diese 3 Säuren wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt.

$$C_3H_4O_2 + 2KHO = C_2H_3KO_2 + CHKO_2 + H_2$$

Acrylsäure. Ameisensaures Kali.

$$C_5H_8O_2 + 2KHO = C_2H_3KO_2 + C_3H_5KO_2 + H_2.$$

Angelicasäure. Propionsaures Kali.

$$C_{18}H_{34}O_2 + 2KHO = C_2H_3KO_2 + C_{16}H_{31}KO_2 + H_2.$$

Oelsäure. Aethalsaures Kali.

Man kennt noch eine Säure, die ihrer Zusammensetzung nach als fünftes Glied dieser Reihe betrachtet werden kann, die Damalursäure ($C_7H_{12}O_2$) Städler's. Ist diese mit den übrigen wirklich homolog, so muss sie bei Behandlung mit Kali in Valeriansäure und Essigsäure verwandelt werden.

Die Zimmtsäure steht zur Benzoesäure in derselben Beziehung wie die Angelicasäure zur Propionsäure; ich versuchte daher ob sie einer gleichen Umwandlung fähig sei.

Es war schon bekannt, dass Zimmtsäure unter dem Einfluss oxydirender Mittel Benzoesäure geben könne, aber Essigsäure hatte man als gleichzeitig sich bildendes Zersetzungsprodukt nicht angegeben.

Erhitzt man zimmtsaures Kali mit überschüssigem Kalihydrat, so entwickelt sich reichlich Wasserstoff und die Säure verwandelt sich vollständig in Essigsäure und Benzoesäure; zugleich bildet sich durch die Einwirkung des Kalis auf die Benzoesäure ein Wenig Salicylsäure. Führt man den Versuch wie den vorhergehenden aus, so erhält man eine wässrige Lösung von Benzoesäure und Essigsäure, in welcher sich letztere durch ihren Geruch kund giebt.

Die Trennung dieser Säuren ist ziemlich schwierig; es ist mir nicht möglich gewesen, die Essigsäure in einem zur Analyse hinreichend reinem Zustande zu erhalten. Vergeblich habe ich Eisensalze angewendet; das essigsaure Salz enthält immer etwas Benzoesäure, deren Gegenwart man bei Bereitung des Silbersalzes erkennt. Denn bringt man nur eine Spur benzoesaures Silber zu essigsaurem Silber, so erhält man statt der langen glänzenden Lamellen kleine zarte, aus feinen Nadeln bestehende Concretionen von mattem Ansehen. Das Silbersalz, das ich erhielt, bot diese Erscheinung.

0,165 Grm. desselben gaben **0,104** Silber.

Dies giebt in Procenten:

		Das essigsaure Salz verlangt.	Das benzoesaure.
Ag	63,0	64,6	47,1

Bei Behandlung des Salzes mit Schwefelsäure verbreitete sich der durchdringende Essigsäuregeruch; ein Gemisch von Schwefelsäure und Alkohol entwickelte Essigäther.

Endlich scheint sich auch die Cumarinsäure wie die Zimmtsäure zu verhalten. Doch konnte ich nie genug Essigsäure unter den Zersetzungsprodukten derselben durch Kali erhalten, um ihre Gegenwart durch die Analyse nachzuweisen.

Die Umwandlung der Zimmt- und Cumarinsäure in Benzoesäure oder Salicylsäure und Essigsäure wird durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$C_9H_8O_2 + 2KHO = C_2H_3KO_2 + C_7H_5KO_2 + H_2$$

$$C_9H_8O_3 + 2KHO = C_2H_3KO + C_7H_5KO_3 + H_2.$$

XXXIX.
Ueber die Arachinsäure.

Von

Dr. Gössmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 1.)

Diese Säure ist ein Bestandtheil des aus den Früchten von *Arachis hypogaea* gepressten fetten Oels, welches unter dem Namen *Erdnussöl* im Handel bekannt ist. Das Oel, welches gegen 50 p. C. der Frucht ausmacht, ist wenig gefärbt, obwohl es aus den gerösteten Früchten gepresst wird, hat einen angenehmen Geschmack, brennt mit heller Flamme und verseift sich sehr gut. Bei $+3^0$ C. scheidet sich aus ihm ein festes Fett aus und bei -7^0 C. erstarrt es vollständig. Es kommt hauptsächlich aus Ostindien und Africa nach dem Continent, ersteres ist von besserer Qualität.

Der Vf. verseifte zuerst das Oel mit starker Natronlauge, wozu ein längeres Kochen als bei den andern fetten Oelen gehört, zersetzte die weisse geruchlose Seife durch Salzsäure und reinigte die abgeschiedenen Fettsäuren durch mehrmaliges Umschmelzen mit Wasser. Sie wurden hierauf mit dem 5—6fachen Volum kalten Alkohols macerirt und der Rückstand von der Behandlung wurde abgepresst. Die so erhaltene Masse löste sich in dem 20fachen Gewicht siedenden Alkohols und schied beim Erkalten eine der Stearinsäure ähnliche Substanz in krystallisirten Blättchen aus, welche bei $65^0,5$, nach dem ersten Umkrystallisiren bei $69^0,5$ und nach 4maligen Umkrystallisiren constant bei $74,5^0$—75^0 schmolz. In Aether gelöst blieb ein grünlicher harzartiger Stoff zurück.

Die Mutterlaugen von diesen Krystallisationen wurden mit sämmtlichen festen Fettsäuren, die sich allmählich aus den ersten Antheilen des Alkohols ausgeschieden hatten, vereinigt, die Gesammtmenge in siedendem Alkohol gelöst und mit so viel Essigsäure versetzt, dass der durch alko-

holische Bleizuckerlösung in Ueberschuss entstehende Niederschlag in der Hitze sich wieder löste. Nach 48 Stunden wurden die abgeschiedenen Krystalle gesammelt, mit Alkohol gewaschen und durch Salzsäure und Alkohol zerlegt. Das Filtrat vom Chlorblei wurde mit Natronlauge gekocht, um den gebildeten Aether zu zerlegen, und die Natronseife mit Salzsäure wieder zersetzt. Die hierbei ausgeschiedenen Säuren, in Wasser umgeschmolzen und in dem 15—16 fachen Gewicht Alkohols gelöst, wurden nun der fractionirten Fällung mit alkoholischer Lösung von essigsaurer Magnesia unterworfen, und zwar anfangs mit unzureichender Menge Salz, dann mit Ueberschuss und zuletzt durch Zusatz von Ammoniak. Die Schmelzpunkte der aus den 5 Magnesianiederschlägen abgeschiedenen Säuren waren 59°, 53,5°, 55°, 50° und 59°. Die erste derselben wurde in 15 Th. eines Gemisches von 3 Th. absoluten und 1 Th. 80 p. C. Alkohols gelöst und was sich vor dem vollständigen Erkalten in glänzenden Blättchen ausgeschieden hatte, wurde durch Filtration von der Mutterlauge getrennt, aus welcher sich nur noch wenig späterhin ausschied. Die Blättchen bekamen nach 3 und 4 maligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol 74,5°—75° C. Schmelzpunkt.

Die Mutterlaugen hiervon wurden mit den Säuren des zweiten und dritten Magnesianiederschlags, nachdem diese einmal umkrystallisirt waren, vereinigt und die alkoholische Lösung mit essigsaurer Magnesia anfangs zu $^1/_3$, dann vollständig mit Ammoniak ausgefällt. Die zuerst gefällte Säure, deren Schmelzpunkt 53° war, gab nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol eine Säure von 74,5°—75° Schmelzpunkt. Diese Säure scheint im Oel in grosser Menge enthalten zu sein.

Sie krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, wird durch Pressen perlmutterglänzend, beim Aufbewahren weiss porzellanartig, schmilzt bei 75° C., erstarrt bei 73,5° mit strahligem Gefüge, und löst sich rein nur unbedeutend in kaltem, leicht in heissem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat für die Zusammensetzung in 100 Th.:

					Berechnet.	
C	76,84	76,84	76,82		76,92	
H	12,96	12,93	12,72	12,82	12,82	Formel $C_{40}H_{40}O_4$
O					10,26	

Die Analyse des Aethers, welcher durch Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas bei 80—90° C. erhalten, durch Wasser, verdünnte kohlensaure Natronlösung gewaschen und durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Ausscheiden mittelst Wasser gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet war, gab in 100 Th.:

		Berechnet.
C	77,60	77,64
H	12,88	12,94

bestand also aus $C_4H_5O + C_{40}H_{39}O_3$. Derselbe ist eine durchscheinende krystallinische Masse, auf dem Bruch von blättriger Textur, nicht spröde sondern zähe, schmilzt bei 50°.

Dem Anschein nach hält der Vf. die Arachinsäure für identisch mit der Säure, welche Heintz in der Butter gefunden und mit dem Namen Butinsäure belegt hat.

XL.
Ueber die Margarinsäure im Fett der Cantahriden.

Von

Dr. **Gössmann.**

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 123.)

Der Vf. hat auf den Wunsch von Heintz die bei einer frühern Untersuchung des Cantharidenfettes erhaltene fette Säure, die er als Margarinsäure bezeichnet, einer fractionirten Fällung mit essigsaurer Magnesia unterworfen und aus ihr drei Säuren von resp. 54,5°, 57,5° und 59° C. Schmelzpunkt erhalten. Die erste Säure lieferte nach 3—4 maligem Umkrystallisiren eine Säure von 69,5° C. Schmelzpunkt.

Das dritte Fällungsprodukt aus der Margarinsäure, welches durch Zusatz von Ammoniak erhalten war, nahm nach mehrmaligem Umkrystallisiren das blättrige Gefüge der Palmitinsäure an und lieferte bei der Analyse 74,94 und 74,83 Kohlenstoff und 12,94 resp. 12,50 p. C. Wasserstoff, also identisch mit Palmitinsäure.

XLI.

Ueber den Gehalt von Weinen, Bier und Branntweinen, an Säure, Zucker und Alkohol.

Von

H. Bence-Jones.

(Chem. Gaz. Jan. 1854. No. 270 p. 35.)

Die Säure der verschiedenen Flüssigkeiten wurde durch eine titrirte Natronlauge bestimmt. Die Quantität der untersuchten Flüssigkeiten betrug immer das Volum von 1000 Grs. Wasser bei $15,^5/_9{}^0$ C. Der Säuregehalt war

in	Sherries	zwischen	1,95 — 2,85	Grs.	Aetznatron.
„	Madeira	„	2,70 — 3,60	„	„
„	Portwein	„	2,10 — 2,55	„	„
„	Claret	„	2,55 — 3,45	„	„
„	Burgunder	„	2,55 — 4,05	„	„
„	Champagner	„	2,40 — 3,15	„	„
„	Rheinwein	„	3,15 — 3,60	„	„
„	Moselwein	„	2,85 — 4,50	„	„
„	Branntwein	„	0,15 — 0,60	„	„
„	Rum	„	0,15 — 0,30	„	„
„	Genever	„	0,07		
„	Whisky	„	0,07		
„	Bitter-Ale	„	0,90 — 1,65	„	„
„	Porter	„	1,80 — 2,10	„	„
„	Stout	„	1,35 — 2,25	„	„
„	Cider	„	1,85 — 3,90	„	„

Der Zuckergehalt wurde mit Soleil's Saccharimeter ermittelt, welches wenigstens die niedrigste Grenze des Zuckergehalts angiebt. Derselbe betrug

in Sheries	von 4 — 18	Grs.	in	der	Unze.
„ Madeira	„ 6 — 20	„	„	„	„
„ Champagner	„ 6 — 28	„	„	„	„
„ Portwein	„ 16 — 34	„	„	„	„
„ Malasy	„ 56 — 66	„	„	„	„
„ Tokayer	„ 74	„	„	„	„
„ Samos	„ 88	„	„	„	„
„ Paxarette	„ 94	„	„	„	„

Claret, Burgunder, Rhein- und Moselwein enthielten keinen Zucker.

Der Alkoholgehalt wurde mittelst des Alkoholometers von Geissler in Bonn ermittelt. Er betrug

in Portwein	zwischen	20,7 — 23,2	p. C.	dem	Maasse	nach.
„ Sherry	„	15,4 — 24,7	„	„	„	„
„ Madeira	„	19,0 — 19,7	„	„	„	„
„ Marsala	„	19,9 — 21,1	„	„	„	„
„ Claret	„	9,1 — 11,1	„	„	„	„
„ Burgunder	„	10,1 — 13,2	„	„	„	„
„ Rheinwein	„	9,5 — 13,0	„	„	„	„
„ Moselwein	„	8,7 — 9,4	„	„	„	„
„ Champagner	„	14,1 — 14,8	„	„	„	„
„ Branntwein	„	50,4 — 53,8	„	„	„	„
„ Rum	„	72,0 — 77,1	„	„	„	„
„ Genever	„	49,5	„	„	„	„
„ Whisky	„	59,3	„	„	„	„
„ Cider	„	5,4 — 7,5	„	„	„	„
„ Bitter-Ale	„	6,6 — 12,3	„	„	„	„
„ Porter	„	6,5 — 7,0	„	„	„	„
„ Stout	„	6,5 — 7,9	„	„	„	„

Der Burgunder und Claret enthielten weniger Alkohol als Brande vor 40 Jahren darin fand. Der Sherry ist stärker, der Portwein nicht so stark, der Marsala schwächer, der Rheinwein hat dieselbe Stärke, eben so der Branntwein wie sonst. Der Rum ist nahezu halb so stark, der Porter stärker und Stout weniger stark als früher.

XLII.
Ueber die Gewinnung der Produkte aus dem Theer.

Von
G. Shand und **A. Mc. Lean.**

(Chem. Gaz. Jan. 1854. No. 270, p. 37.)

Der Theer, gleichviel ob er von Holz, Steinkohlen oder thierischen Substanzen herrührt, wird auf folgende Art behandelt:

Zuerst destillirt man die rohe Naphtha und das Ammoniak vom Gastheer in der gewöhnlichen Weise ab. Bei weiterer Destillation erhält man das sogenannte „Pechöl", „Theeröl" oder „Kreosotöl", welches die Verf. „Naphthalinöl" nennen. Demnächst wird dieses Oel durch Säuren und Alkalien gereinigt und aus dem gereinigten Oel Naphthalin, ein leichteres und ein schwereres Oel gewonnen. Eben so wird auch Theer aus Holz und thierischen Substanzen behandelt.

Die Operation wird nun folgendermaassen ausgeführt: Man destillirt den Theer in einem geeigneten Apparat mittelst Wasserdampf, der in die Masse hineingeleitet wird so lange, als die übergehende rohe Naphtha ein spec. Gew. = 0,91 bekommt. Dann schliesst man den Dampfzutritt ab und destillirt mit Feuer unter dem Apparat, wobei man Wasser und das Naphthalinöl erhält. Die Destillation wird fortgesetzt, bis das Oel ein spec. Gew. von 0,99 hat; den Rückstand in der Retorte lässt man alsdann auslaufen und erkalten.

Um aus dem rohen Naphthalinöl das Naphthalin und die Oele zu erhalten, wird dasselbe in einem Bleigefäss mit Schwefelsäure (auf je 100 Gallonen Oel 15 Gallonen Schwefelsäure von 1,83) allmählich versetzt und innig zusammengerührt. Dann lässt man die Masse sich ruhig absetzen und giesst die klare Flüssigkeit oben ab in ein anderes Gefäss, worin sie auf je 100 Gallonen mit 10 Gal-

lonen Aetzlauge von 1,35 spec. Gew. angerührt wird. Nach gehöriger Neutralisation und Absetzen giesst man die klare Flüssigkeit ab und unterwirft sie der Destillation bis das Uebergehende ungefähr ein spec. Gew. von 0,94 hat. Das Oel aus dem Destillationsgefäss wird dann in ein zweites Gefäss abgelassen und der Destillationsprocess fortgesetzt bis der Inhalt des Destillationsgefässes erschöpft ist. Das so gewonnene Oel wird zunächst mit trocknem Ammoniak behandelt, absetzen gelassen und ist nach dem Filtriren zum Gebrauch fertig. Es wird *„gereinigtes schweres Naphthalinöl“* genannt.

Das erste Produkt von der Destillation des rohen Naphthalinöls wird in einem passenden Destillationsgefäss mit gebranntem Kalk (auf je 1 Gallone Oel 1 Pfd. Kalk) versetzt und bei gelinder Wärme, nachdem sie durcheinander gerührt waren, destillirt. Dabei erhält man ein leicht flüchtiges Oel, welches mittelst eines Dampfstrahls rectificirt wird. Dieses Oel ist recht brauchbar als Lösungsmittel und zu andern Zwecken. Man setzt die Destillation fort, bis das Produkt ein spec. Gew. von 0,91 erreicht hat, dann wechselt man die Vorlage und destillirt den ganzen Inhalt der Blase ab. Das letzte Destillat, wenn es bis zu 0,44° C. erhaltet ist, setzt Naphthalin ab, welches abfiltrirt und abgepresst wird. Das Oel, aus welchem sich das Naphthalin abgesetzt hat, wird *leichtes Naphthalinöl* genannt, und ist, nachdem es mit Magnesia oder anderen entwässernden Substanzen behandelt ist, zum Gebrauch geeignet. Man kann auch Naphthalin erhalten, wenn das gereinigte schwere Naphthalinöl mit kaustischem Kalk in der früher beschriebenen Weise behandelt wird.

Um das ausgeschiedene Naphthalin zu reinigen, wird es aus Retorten oder andern passenden Apparaten bei gelinder Wärme sublimirt und der Dampf in Holzkammern aufgefangen, wo sich derselbe in Gestalt weisser Flocken verdichtet.

XLIII.
Methoden zur Stickstoffbestimmung.

Von
Maxwell Simpson.

(*Quaterl. Journ. of the Chem. Soc.* Jan. 1854. Vol. VI, No. 4. p. 289.)

Der Vf. hat sowohl das Verfahren Liebig's zur Bestimmung der relativen Mengen Kohlensäure und Stickstoff, als auch die Methode Dumas's, den absoluten Gehalt an Stickstoff gasförmig zu bestimmen, mit einigen Modificationen verbessert. Er verbrennt nämlich in Sauerstoff, den er gebunden im Quecksilberoxyd mit der Substanz mischt und lässt durch Kupfer das überschüssige Sauerstoff absorbiren. Das Quecksilberoxyd wird, da das käufliche in der Regel Stickstoffverbindungen enthält, folgendermaassen bereitet: Sublimatlösung wird mit Kali im Ueberschuss gefällt, der Niederschlag völlig ausgewaschen, in einem Dampfbade mit reiner Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann getrocknet, ziemlich stark erhitzt und aufbewahrt. Das metallische Kupfer wird als Pulver, durch Wasserstoff reducirt, angewendet. Die Anordnung in der Verbrennungsröhre ist folgende:

Die 32 Zoll lange Verbrennungsröhre ist von schwer schmelzbarem Glas. Das chlorsaure Kali ist vorher geschmolzen und gepulvert und beträgt 8—9 Grm. Zwischen ihm und dem Asbestpfropf, bleibt ein leerer Raum zur Ausdehnung des schmelzenden Salzes. Dann folgen 2 Grm. Quecksilberoxyd und hierauf ein Asbestpfropf. Das Gemisch 1 besteht aus 0,1 Grm. der zu analysirenden Substanz, 4½ Grm. Quecksilberoxyd und 1½ Grm. Kupferoxyd, es bildet eine dünne Lage von 6—7 Zoll Länge und ist durch einen Asbestpfropf von dem nun folgenden 2 Zoll

langen leeren Raum geschieden. Das Gemisch 2 besteht aus 3 Grm. Quecksilberoxyd, 1 Grm. Kupferoxyd und 0,07 Grm. der zu analysirenden Substanz und nimmt ungefähr 4 Zoll Länge ein; am Ende des Rohrs liegen 8 — 10 Grm. Kupfer auf einer Länge von ungefähr 6—7 Zoll. An das vordere 2—3 Zoll ausgezogene Ende des Rohrs wird die Gasleitungsröhre befestigt, welche, nachdem alle Luft ausgetrieben, unter das mit Quecksilber gefüllte Glasgefäss getaucht wird. Die Verbrennung wird so ausgeführt:

Zuerst erhitzt man das chlorsaure Kali, dass es einen schnellen Strom Gas giebt, dann nach kurzer Zeit das unvermischte Quecksilberoxyd, um alle Luft aus ihm zu treiben. Ist das chlorsaure Kali fast verbraucht, so wird der ganze abwärts gebogene Theil der Röhre fortdauernd in starker Rothgluth erhalten, damit nicht etwa Destillationsprodukte der organischen Substanz hier sich sammeln. Nun wird das Gemisch 2 erhitzt, aber die dabei entweichenden Gase fängt man nicht auf. Hierauf, wenn kein Gas mehr daraus entweicht, bringt man das Kupfer zur Rothgluth und den leeren Raum, und wenn das Quecksilber im Gasleitungsrohr zu steigen beginnt, erhitzt man den vordersten Theil vom Gemisch 1 und schreitet allmählich zur völligen Verbrennung desselben, indem die entweichenden Gase in einem gewöhnlichen calibrirten Glasrohr aufgefangen werden. Am Schluss der Verbrennung wird aus dem Reste des unvermischten Quecksilberoxyds noch Sauerstoff entwickelt, welcher alle Gase im Rohr austreibt. Nach beendigter Operation enthält dann nur das Gasleitungsrohr noch Gas und zwar war das aus ihm zuerst im Maasgefäss aufgefangene von derselben Constitution wie das aus der analysirten Substanz entstandene.

Das calibrirte Rohr mit den Gasen wird schliesslich in einem Quecksilbertrog transportirt und hier erst nach 6—7 Stunden die Messung und Absorption der $\ddot{C}$ mit den bekannten Vorsichtsmaassregeln vorgenommen.

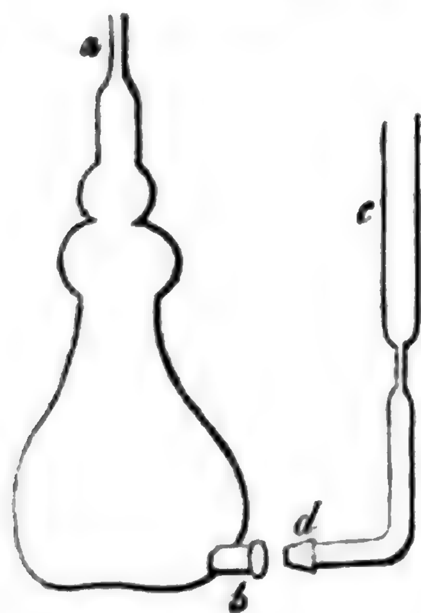
Die Vortheile, die diese Methode gewährt, sind völlige Oxydation in Sauerstoff, Verhütung jeglicher Oxydationsstufe des Stickstoffs durch den Quecksilberdampf und die Möglichkeit, fast alles Gas der verbrannten Substanz

sammeln, also den Kohlenstoff und Stickstoff quantitativ bestimmen zu können.

Die Genauigkeit derselben zu prüfen hat der Vf. mit bekannten Substanzen Verbrennungen angestellt und sehr befriedigende Resultate erhalten. Er untersuchte folgende Körper:

Harnsäure und fand C : N	= 2,5 : 1,015,	d. Rechnung verl.	2,5 : 1
Caffeïn „ „ „ „	= 4 : 1,017 = 4 : 1,014	„ „	4 : 1
Asparagin „ „ „ „	= 4 : 1,0007	„ „	4 : 1
Hippursäure „ „ „ „	= 18 : 1,036	„ „	18 : 1
Chinin „ „ „ „	= 19 : 1,027	($C_{38}H_{22}N_2O_4$) „	19 : 1

Die Methode zur Bestimmung der absoluten Menge Stickstoff weicht von der Dumas's nur darin ab, dass zur Austreibung der Luft aus dem Rohr nicht zweifach kohlensaures Natron, sondern kohlensaures Manganoxydul gemengt mit etwas Quecksilberoxyd angewendet wird, letzteres um die Bildung von $\dot{C}$ zu verhüten, ferner, dass die Verbrennung der Substanz mit Kupfer- und Quecksilberoxyd geschieht, wobei der etwa entweichende Sauerstoff durch glühendes Kupfer fixirt wird, endlich dadurch, dass das Gas in einer besondern Flasche aufgefangen und nach der Behandlung mit Kalilauge von dieser aus erst in das Messinstrument transportirt wird. Diese Flasche ist in nebenstehender Zeichnung dargestellt.



Auf die Spitze *a* wird ein Caoutchoucrohr aufgeschoben, in welchem sich ein ½ Zoll langer massiver Glasstab befindet, der mittelst Seidenschnüren im Rohr luftdicht an die Wände angepresst werden kann. Jenseits dieses Glasstabs wird in den noch übrigen Raum des Caoutchoucrohrs das Entwicklungsrohr eingesteckt, welches aus einem Thermometerrohr mit haarfeiner Oeffnnng gebogen ist, so dass kein Zwischenraum zwischen Glasflasche, Glasstab und Entwickelungsrohr ist. Die Flasche wird mit Quecksilber und Kalilösung gefüllt, nachdem man sich vorher von dem luftdichten Anschluss der Caoutchouc-

verbindung überzeugt hat, und das darin gesammelte Gas wird auf folgende Art übertragen: in den Tubulus *b* wird das Rohr *c* mit dem Kork *d* unter Quecksilber eingesteckt und *c* mit Quecksilber allmählich gefüllt, indem alle Luftblasen möglichst zu vermeiden sind. Dann lüftet man die Seidenschnüre um den massiven Glasstab und das Gas drängt sich langsam an der Caoutchoucwand durch das Entwicklungsrohr dahin, wo man es hinleitet.

Die Anordnung in der Verbrennungsröhre ist folgende:

Ṁn C̈ 12 Grm.   0,5—0,6 Grm. Subst.   Ċu   Cu 12—15 Grm.

mit Ḣg 2 Grm.   27 Grm. Ċu u. Ḣg. à 2 : 2½ Th.   2-3 Z.   7-8 Zoll lang.

Länge der Schicht 10—11 Zoll.

Die Resultate der Analysen mehrer Substanzen, deren bekannte Zusammensetzung der Vf. als Prüfstein für die Genauigkeit seiner Methode anwendete, wollen wir hier anführen.

Narcotin. Angewandte Substanz 0,5756 Grm. Erhaltener Stickstoff in p. C. 3,45
Nach der Formel $C_{46}H_{25}NO_{14}$ berechneter „ „ „ 3,31

Morphin. Angewandte Substanz 0,5562. Stickstoff gefunden in p. C. 4,88
Stickstoff berechnet nach $C_{34}H_{19}NO_6$ 4,91

Codeïn. Angewandte Subst. 0,5517. Stickstoff gef. in p. C. 4,56
Stickstoff berechnet nach $C_{36}H_{21}NO_6$ 4,67

Nicotin. Angewandte Substanz 0,3312. Stickstoff gefunden in p. C. 17,15
Stickstoff berechnet nach $C_{10}H_8N$ 17,07
„ „ „ $C_{10}H_7N$ 17,28

Salpeter. 0,5033 Grm. wurden mit 1½ Grm. trocknem zweifach schwefelsaurem Kali gemengt und darauf mit 12 Grm. eines Gemischs aus gleichen Theilen Kupfer- und Quecksilberoxyd.

Stickstoff gefunden 13,62 p. C.
„ berechnet 13,83 „

Salmiak. Angewandte Subst. 0,3101. Stickstoff gef. 26,32 „
„ ber. 26,21 „

XLIV.
Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Salpetersäure.

Von

Martin.

(*Compt. rend.* Bd. XXXVII, p. 947.)

Bekanntlich hat Kuhlmann gezeigt, dass, wenn man in ein Gefäss, aus welchem sich Wasserstoff entwickelt, Salpetersäure oder ein salpetersaures Salz bringt, die Gasentwicklung nachlässt und bisweilen sogar vollständig aufhört. Dabei bildet sich ausser schwefelsaurem Zink ein Ammoniaksalz, das durch die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak auf Kosten des freiwerdenden Wasserstoffs entsteht.

Gerhardt und Barral sind meines Wissens die einzigen, die angeführt haben, dass die Umwandlung Aequivalent für Aequivalent vor sich gehe; allein sie führen keine Versuche an, auf die sie ihre Behauptung stützen.

Ich habe es nun versucht, nachzuweisen, dass wirklich die Umwandlung eines Aequivalents Salpetersäure in ein Aequivalent Ammoniak vollständig ist; und die zahlreichen analytischen Versuche, die ich angestellt habe, lassen keinen Zweifel mehr übrig. Auch glaubte ich, hierauf eine bequeme Methode zur Bestimmung der Salpetersäure gründen zu können, deren Ausführung wenig Zeit erfordere und der die gewöhnlichen Verbrennungsmethoden und die von Pelouze angegebenen zur Controle dienen können.

Uebrigens kann man bei der Methode der organischen Analyse immer nur sehr geringe Mengen Substanz anwenden, und da letztere oft noch mit anderen Substanzen vermischt ist, werden die so erhaltenen Resultate bisweilen unsicher. Andererseits ist die Pelouze'sche Methode nicht immer anwendbar, z. B. bei der Untersuchung und Bestimmung von Regen-, Fluss-, Quell- und Meerwässern,

denn hierbei bekommt man immer einen Rückstand, der möglicher Weise stickstoffhaltige, nicht ammoniakalische organische Substanzen enthalten kann; diese sind aber schwer zu entfernen und liefern eine mehr oder weniger bedeutende Menge Stickstoff ausser dem des Nitrats, oder reduciren im Augenblicke des Contacts das übermangansaure Alkali.

In meiner Methode sind diese Uebelstände beseitigt, und man kann ziemlich bedeutende Mengen der Substanz anwenden.

Gang der Analyse: Man bringt in ein Fussglas Zink, das man unmittelbar zuvor mit der Spritzflasche abgewaschen hat, und das Salz oder die Lösung, in welcher man die Salpetersäure nachweisen oder bestimmen will, nachdem man jedoch zuvor alles Ammoniak, das zugegen sein könnte, durch Kochen mit vollkommen reinem, aus zweifach-weinsaurem Kali dargestellten kaustischen Kali ausgetrieben hat. Darauf setzt man wiederholt vollständig reine Schwefelsäure oder Salzsäure zu. Man wendet am besten vier bis fünf Mal so viel Zink an, als man Salpetersäure zu haben vermuthet, denn die berechnete Menge reicht nicht hin, da immer etwas Wasserstoff in freiem Zustande entweicht. Noch ist zu beweisen, dass der frei werdende Wasserstoff keine Wirkung auf andere stickstoffhaltige Substanzen ausübt.

Zu dem Zwecke brachte ich in das Glas, in dem die Operation vorgenommen wurde, Leim, Harnsäure, schwefelsaures Chinin und die stickstoffhaltige Substanz, die sich in den Wässern findet. Nur der Leim störte die Resultate; bei Anwesenheit desselben geht die vollständige Umwandlung nur sehr schwer vor sich, doch wird sie nicht verhindert.

Es handelt sich nun nur noch um die Bestimmung des erhaltenen Ammoniaks. Da man nur sehr wenig (nie mehr als 25 bis 30 C.-C.) Flüssigkeit hat, so gebe ich der Methode von Schloesing als der bequemsten den Vorzug.

Bevor ich weiter gehe, erwähne ich noch eine vielleicht einfachere Einrichtung, die ich dem zur Absorption bestimmten Apparat gegeben habe. Ich bediene mich eines,

einer Daniell'schen Kette ähnlichen Gefässes, dessen Rand auf einer ziemlich dicken Glasplatte genau abgeschliffen ist. Letztere ist in der Mitte durchbohrt, und es kann somit mittelst eines mit Wachs gut durchdrängten Korkes ein Stück Reagenspapier in den Apparat gebracht werden. Mein Apparat ist demnach der umgekehrte Schloesing'sche.

Um sicher zu sein, dass die auf das Gefäss aufgesetzte Glasplatte hermetisch schliesst, ist es gut, sie mit etwas Talg oder geschmolzenem Caoutchouc zu bestreichen und einen hinlänglich schweren Körper aufzulegen. Wählt man ein Gefäss mit plattem Boden, dessen Durchmesser 10 bis 12 Centimeter beträgt, so bildet die Flüssigkeit, aus welcher man das Ammoniak austreiben will, eine sehr dünne Schicht, was natürlich vortheilhaft ist. Will man die Salpetersäure in Flüssigkeiten bestimmen, die Kalk- und Magnesiasalze enthalten, in welchen also Kali voluminöse Niederschläge hervorbringt, so verlangt die Austreibung des Ammoniaks, besonders bei niederer Temperatur, viel mehr Zeit.

Gehalt der angewendeten Normalflüssigkeiten. Die titrirte schwefelsaure Flüssigkeit, deren ich mich bediente, enthielt im Cub.-Centimeter 0,005 Grm. wasserfreie Schwefelsäure. Die zur Sättigung bestimmte alkalische Flüssigkeit war eine sehr verdünnte Ammoniaklösung, so dass 39 Cub.-C. derselben, d. i. 390 Abtheilungen der Bürette, erforderlich waren, um 10 Cub.-Cent. der schwefelsauren Flüssigkeit zu sättigen. 390 Abtheilungen der alkalischen Flüssigkeit enthielten also 0,0325 Grm. Ammoniumoxyd (NH_4O), d. i. 0,0000833 Grm. in jeder Abtheilung.

XLV.

Notizen.

1) *Ameisensäure in menschlichen Secreten.*

Bei seinen weitern Untersuchungen fand D. Campbell (Chem. Gaz. Febr. 1854, No. 271, p. 52), dass Ameisensäure auch im Urin und im Blut sich findet. Er prüfte das Blut Phthisischer vor, während und nach verschiedenen Behandlungen und fand stets Ameisensäure. Auch in dem Blut einer sonst gesunden Frau, die an Blutandrang nach dem Kopf litt, gab sich, wiewohl weniger, Ameisensäure zu erkennen.

Die Methode, welche er zum Nachweis der Säure anwendete, war im Allgemeinen dieselbe, wie bei seinen frühern Versuchen (s. dies. Journ. LX, 255), nur fügte er, um das Abdestilliren nicht zu langwierig zu machen, etwas Phosphorsäure oder Weinsäure zu der zu untersuchenden Flüssigkeit, von denen er vorauszusetzen glaubt, dass sie keine Bildung von Ameisensäure aus den organischen Substanzen veranlassen.

---

2) *Ueber die der vegetabilischen Cellulose ähnliche thierische Substanz.*

Von Virchow.

(*Compt. rend.* Bd. XXXVII, p. 860.)

In einer frühern Note*) habe ich die Entdeckung einer im menschlichen Gehirn und Rückenmark sich findenden eigenthümlichen Substanz mitgetheilt, welche dieselben Reactionen wie die vegetabilische Cellulose giebt. Ich habe nun, um die Entdeckung weiter zu verfolgen, die neue Substanz in der Mehrzahl der gesunden und kranken Gewebe des menschlichen Körpers gesucht, und zwar lange

*) Dies. Journ. LXI, 59.

vergeblich, bis ich sie bei einem seltenen pathologischen Falle, bei einer nur ungenau beschriebenen Milzkrankheit, der sogenannten Wachsmilz wieder beobachtete. Bei derselben sind die Follikeln (Vesikeln, weisse Körperchen), der Milz von der Peripherie nach dem Mittelpunkt hin in eine scheinbar homogene, durchsichtige, grauliche oder gelbliche Masse verwandelt, und gleichen ungefähr gekochten Sagokörnern. Schon lange wusste ich, dass diese Körner aus mikroskopisch-kleinen, ein wenig unregelmässigen, aber vollständig homogenen Körperchen bestehen, welche man als durch Umwandlung der in den Milzfollikeln enthaltenen lymphatischen Zellen gebildet betrachten kann. Unterwirft man diese Körperchen unter dem Mikroskop der Einwirkung chemischer Reagentien, so sieht man, dass sie durch Essigsäure gebleicht werden, und fügt man zu der angesäuerten Masse ein wenig Ferrocyankalium, so erhält man in den Zwischenräumen der Körperchen einen körnigen Niederschlag. Durch heisse Salpetersäure wird die Substanz gelb und auf nachherigen Zusatz von Ammoniak bräunlich gefärbt, welche Färbung offenbar von Xanthoproteïnsäure herrührt. Ich glaubte daher, dass diese Körperchen aus einer festen eiweissartigen Substanz beständen. Allein verwundert über die Aehnlichkeit dieser wachsartigen Körperchen der Milz mit den Stärkekörperchen des Gehirns, prüfte ich ihr Verhalten gegen Jod und Schwefelsäure, und erhielt deutlich die lebhaft violette Färbung der Cellulose. Auch erhielt ich die Reaction bei mehreren alten Präparaten unserer pathologischen Sammlung, welche in schwachem Weingeist aufbewahrt worden waren. Die Substanz ist so beständig, dass sie in einer 14 Tage lang in fliessendem Wasser eingeweichten Milz noch unverändert ist.

---

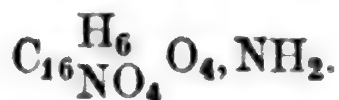
3) *Ueber einige Zersetzungsprodukte der Nitrotoluylsäure.*

Von Henry Noad.

(Chem. Gaz. Jan. 1854. No. 270, p. 34.)

Indem der Verf. auf seine frühere Abhandlung über die Darstellung der Nitrotoluylsäure $C_{16}{}^{H_7}_{NO_4}O_4$ verweist und

der vergeblichen Versuche, aus dem Cymol ($C_{20}H_{14}$) eine ähnliche Säure und mit dem Anilin, Toluidin etc. homologe Basen zu gewinnen, gedenkt, beschreibt er die Darstellung und Eigenschaften des Nitrotoluylamids



$$C_{16}{}^{H_6}_{NO_4}O_4, NH_2.$$

Dieses Amid geht durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak in eine krystallisirbare Substanz über, welche mit dem Carbamid, Carbanilid Hoffmann's und dem Anilinharnstoff Chancel's homolog ist. Die Eigenschaften zeigen, dass sie der wirkliche Harnstoff der Toluylreihe, eine gut charakterisirte organische Basis ist, deren krystallisirte oxalsaure und salpetersaure Salze qualitativ untersucht sind.

Behandelt man den Toluyl-Harnstoff, $C_2{}^{H_3}_{C_{14}H_7}N_2O_2$, mit siedender Kalilösung, so entsteht eine neue Säure, $C_{16}H_9NO_4$, welche drei Homologe in der Benzoylreihe hat, nämlich die Anthranil-, Benzamin- und Carbanilinsäure, $C_{14}H_7NO_4$.

Die geringe Menge der zu Gebote stehenden Substanz und die schwierige Darstellungsweise liessen nicht entscheiden, welcher jener Säuren sie entspricht, wahrscheinlich aber ist sie der Carbanilinsäure analog. Die Entscheidung dieser Frage ist interessant, denn wenn sie der Anthranilsäure entspricht, so ist mit ihr ein Weg für die Einführung einer Reihe neuer Substanzen eröffnet, nämlich der eigentlichen Homologen der Salicylreihe und ihrer Derivate.

---

4) *Ueber die Zusammensetzung der gelben Verbindung, welche durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Schwefelcyankalium entsteht.*

Von C. Völckel.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 125.)

Bekanntlich ist die Zusammensetzung jenes gelben Körpers noch unentschieden. Der Vf. hat, wie Parnell, früher 3 p. C. Sauerstoff darin gefunden und ihn als

$C_8N_4H_2OS_8$ bezeichnet; Gerhardt und Laurent gaben die Formel $C_6N_3HS_6$; Jamieson endlich fand 6 p. C. Sauerstoff darin. Nun hat der Verf. neue Untersuchungen gemacht. Indem er fand, dass der Sauerstoffgehalt des Körpers durch Kochen mit Wasser zunahm, dabei seine Farbe etwas veränderte und einige Zersetzungsprodukte an das Wasser abgab, glaubte er, dass durch Behandlung mit Wasser erst der Sauerstoffgehalt in die Zusammensetzung eintrete. Er löste also denselben ganz trocken in concentrirter Schwefelsäure, schied ihn durch Wasser wieder aus, wusch ihn mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, trocknete ihn an der Luft und kochte ihn mit absolutem Alkohol aus. Dann ergab die Analyse folgendes Resultat:

				Berechnet nach der		Gerh. u. L.
C	20,20	20,31		20,51		20,45
H	0,09	0,91		0,85	Formel $C_4N_2HS_4$	0,66
S			54,26	54,71		53,91
N				23,93		

Also nahe übereinstimmend mit Laurent's und Gerhardt's Zahlen der Analysen ist die Zusammensetzung jener gelben Verbindung sauerstofffrei; sie unterscheidet sich von Jamieson's Formel nur durch 1 At. $\dot{H}$, was letztere enthält, und scheint aus 2 At. Schwefelcyanwasserstoff durch Ausscheidung von 1 Aeq. H entstanden zu sein. $2.C_2NHS_2 = C_4N_2HS_4 + H$. Ob die Verbindung als $C_2NS_2 + C_2NHS_2$ oder als ein Gemenge zu betrachten sei, bleibt dahingestellt.

Anmerk. d. Red. Sämmtlicher Verlust der Analysen, unter denen sich keine directe Stickstoffbestimmung befindet, ist als Stickstoff genommen. Wahrscheinlich hat der Verf. die Zahlen seiner frühern Analysen, oder derer Parnell's, für den Stickstoffgehalt des sogenannten Schwefelcyans hier interpolirt.

---

5) *Pechstein aus dem Trap von Isle Royal*

haben Foster und Whitney (Sillim. Amer. Journ., Vol. XVII, Jan. 1854, No. 49, p. 128) untersucht und geben für 100 Th. folgende Zusammensetzung:

$\dddot{\text{Si}}$	62,51	
$\dddot{\overline{\text{Al}}}$	11,47	
$\dddot{\overline{\text{Fe}}}$	11,05	
$\dot{\text{Ca}}$	2,67	
$\dot{\text{Mg}}$	2,11	
$\dot{\text{Na}}, \dot{\text{K}}$	3,03	(aus d. Verlust)
$\dot{\text{H}}$	7,14	

Von Salzsäure wird er unvollkommen angegriffen, selbst pulverisirt. Vor dem Löthrohr schwillt er auf, wird fast weiss und schmilzt dann ohne grosse Schwierigkeit zu einem graulichen Glas.

---

6) *Das Wasser des grossen Salzsees (Rocky Mountains)*

enthält nach Dr. L. D. Gale (Sillim. Journ. Jan. 1854, Vol. XVII, No. 49, p. 129) bei einem spec. Gew. von 1,17 in 100 Theilen 22,422 feste Bestandtheile und diese bestehen aus:

NaCl	20,196
$\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}}$	1,834
MgCl	0,252
CaCl	Spur

Die Wässer der warmen und heissen Quellen der Salzsee-Stadt hat Gale ebenfalls untersucht und fand:

Im Wasser der warmen Quelle, welches bei 1,0112 spec. Gew. stark nach Schwefelwasserstoff riecht, 1,082 p. C. feste Bestandtheile; die Analyse lieferte:

HS, freier,		0,037454
„ gebundener,		0,000728
$\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{C}}$	durch Kochen gefällt	0,075000
$\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}}$		0,022770
CaCl		0,005700
$\dot{\text{Ca}}\dddot{\text{S}}$		0,064835
NaCl		0,816600
		1,023087

Die heisse Quelle hat ein spec. Gew. = 1,013 und enthält 1,1454 p. C. feste Bestandtheile.

Die Zusammensetzung in 100 Th. ist:

NaCl	0,8052
CaCl	0,1096
$\dot{C}a\ddot{C}$	0,0180
MgCl	0,0288
$\dot{C}a\dddot{S}$	0,0806
$\dddot{Si}$	0,0180

---

7) *Neuer Meteorstein in Tenessee.*

Nach einem Briefe des Prof. J. L. Smith an J. D. Dana (Sillim. Journ. Vol. XVII, No. 49, pag. 131) wurde vor Kurzem in Ost-Tenessee ein Meteoreisen von über 60 Pfund schwer gefunden. Es ist eins der interessantesten, weil sich an ihm zum ersten Male in einer Spalte festes *Eisenchlorür* fand. Es ist auch reich an Phosphoreisen und Phosphornickel, wovon hinreichendes Material zur Untersuchung entnommen werden kann. Die näheren Mittheilungen sollen nach beendeter Analyse gemacht werden.

---

8) *Bereitung von chromsaurem Kali.*

Um zweifach-chromsaures Kali aus Chromeisenstein zu bereiten, glüht J. Booth das Erz in einem Flammenofen im Gemenge mit $^1/_5$ Kohle, damit sich das Eisenoxydul reducire. Die Masse wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, aus dieser Lösung Eisenvitriol gewonnen und der Rückstand wie gewöhnlich mit Pottasche und Salpeter oder mit blosser Pottasche geschmolzen.

---

9) *Ueber Melan - Asphalt.*

Von C. M. Wetherill.

(Sillim. Journ. Jan. 1854. Vol. XVII, No. 49, p. 130.)

Dieses Mineral ist von Andern bituminöse Kohle genannt worden und stammt aus Albert-Kohlengrube, Neu-Braunschweig.

Der Verf. giebt an, dass E. **Durand** aus Philadelphia für die Löslichkeit des Asphalts von Cuba folgende Resultate erhielt:

In Aether	lösliche Theile	34
„ Terpenthinöl „	„	60

Die Substanz von Hillsborough enthielt:

In Aether	löslich	4
„ Terpenthinöl	„	36
Unlöslicher Rückstand		36

Kannelkohle giebt an Terpenthinöl Nichts ab.

Die Analyse ergab

	für Cuba-Asphalt	für Melan-Asphalt
C	82,670	86,123
H	9,141	9,871
O u. N	8,189	4,906

Der Verf. berechnet daraus die Formel $C_{68}H_{42}ON$, indessen ist die Substanz, wie ihr Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel zeigt, augenscheinlich ein Gemenge mehrer Körper.

Literatur.

Historisch-kritisch Overzigt van de Bepalingen der Aequivalent-Gewigten van 24 Metalen: (Cadmium, Lood, Koper, Uranium, Bismuth, Kwik, Goud, Platinum, Iridium, Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Titanium, Tantalium, Pelopium, Ilmenium, Niobium, Wolframium, Molybdänum, Vanadium, Chromium, Antimonium en Tin.) door L. Mulder, Math. Mag., Phil. Nat. Doct., Leerar aan de Technische School te Utrecht. Utrecht, D. Post. Uiterweer. 1853. 8. 336 S.

Traité de Chemie organique, par M. Charles Gerhardt. 4. Livraison. Paris, Firmin Didot. Même Maison à Leipzig. 1853.

XLVI.
Ueber die Alkaloide in der Rinde von *Cinchona lancifolia, Mutis.*

Von

Dr. Jul. Bidtel.

(Aus dem Laboratorium des Dr. F. L. Sonnenschein.)

Bekanntlich zeigen verschiedene Chinarinden einen sehr auffallenden Unterschied in dem quantitativen Gehalt der Alkaloide und zwar nicht nur bei verschiedenen Species, sondern auch innerhalb derselben Species. Bestimmte Beziehungen zwischen dem Gehalt an dem einen und andern Alkaloid haben sich bisher noch nicht herausgestellt, aber in Bezug auf das Chinin scheint wenigstens eine gewisse Gesetzmässigkeit zwischen dem Gehalt der Rinde des Stammes und der dickern oder dünnern Zweige stattzufinden. Für solche Vergleiche durch Untersuchungen die nöthigen sichern Anhaltspunkte zu finden, ist wegen der zweifelhaften Aechtheit der Handelsrinden und mangelnden Notizen über ihre Sammlungs- und Behandlungsweisen sehr schwer. Daher schätzte sich der Verf. in besonders günstiger Lage, als er für eine solche Untersuchung durch Herrn Dr. Klotzsch aus dem Königlichen Herbarium in Berlin eine unzweifelhaft ächte Cinchona-Species aus der Sammlung des Prof. Dr. Ruiz erhielt.

Dieselbe war bezeichnet:

Cinchona lancifolia, Mutis
(*Cinchona angustifolia, Ruiz*)
Quina Funita ex D. Lopez
Quina narandaja ex D. Mutis
Sta Fe' de Bogota.

Durch eine Bemerkung Weddell's, dass die dünnen Chinarinden, die vorzüglich Cinchonin enthalten, von den jungen Zweigen derselben Cinchonaarten herrühren, die später gelbe und rothe Rinden mit vorwaltendem Chiningehalt liefern, wurde Mitscherlich zu der Annahme

geführt, es entstehe aus dem Cinchonin durch Oxydation Chinin und durch denselben Process aus Chinagerbsäure Chinaroth. Daraus lässt sich alsdann die stufenweise Abnahme des Cinchonins in den Rinden der dicken Zweige und des Stammes und die Zunahme des Chinins erklären.

Der Verf. hat nun an den oben erwähnten authentischen Rinden mit Hinblick auf diese Ansicht die Rinden vom Stamm, von den dickern und dünnern Zweigen jede für sich untersucht, und zwar alle auf dieselbe Methode.

Die Rinde wurde mit destillirtem Wasser besprengt, zerstossen und bei 100° C. ausgetrocknet. Sie wurde dann mit schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser ausgekocht, die Lösung filtrirt und das Filtrat im Wasserbade zur Trockne abgedampft. Der Rückstand, mit etwas Salzsäure befeuchtet, in mässiger Wärme mit Wasser behandelt, löste sich bis auf das Chinaroth. Das Filtrat davon wurde im Wasserbade zur Extractdicke eingedampft, in heissem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit Platinchlorid gefällt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Der mit Alkohol ausgewaschene, bei 100° C. gewogene Platinniederschlag wurde zu einem Theil in angesäuertem Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und aus dem Filtrat fällte man die beiden Basen durch Ammoniak und behandelte sie nach dem Trocknen und Wägen mit kochendem Aether, wodurch Chinin gelöst wurde und beim freiwilligen Verdunsten in seidenartigen Krystallen sich ausschied. Das rückständige Cinchonin wurde in Alkohol gelöst und ebenfalls zur Krystallisation gebracht.

Von der Rinde waren 58,458 Grm. in Arbeit genommen und lieferten 4,293 Grm. Platindoppelsalz. Von diesen gaben:

a. 1,3225 Grm. 0,5415 Chinin + Cinchonin, und diese enthielten 0,484 Chinin und 0,0575 Cinchonin.

b. 0,908 Grm. gaben 0,346 Grm. Chinin und 0,036 Grm. Cinchonin.

c. 1,143 „ „ 0,416 „ „ „ 0,052 Grm. Cinchonin.

Daraus ergiebt sich in 100 Th.:

	a.	b.	c.
Chinin	2,69	2,80	2,67
Cinchonin	0,32	0,29	0,33

Von der Rinde der dickern Zweige wurden 93,43 Grm. in Arbeit genommen, welche 8,983 Grm. Platindoppelsalz lieferten mit 1,248 Grm. Chinin und 2,55 Grm. Cinchonin, also in 100 Th.:

Chinin	1,33
Cinchonin	2,73

Von der Rinde der dünneren Zweige wurden 36,5 Grm. verarbeitet und gaben 2,515 Grm. Platinsalze, worin 0,374 Grm. Chinin und 0,69 Grm. Cinchonin, also in 100 Th.:

Chinin	1,03
Cinchonin	1,89

Das Gesammtresultat ist demnach:

Alkaloidgehalt in 100 Th. der Rinde:

	Chinin.	Cinchonin.
des Stammes	2,72	0,313
der dickeren Zweige	1,33	2,73
der dünneren „	1,03	1,89

Aus der Sammlung von Karsten hat der Verf. auch die Rinde von *Henlea rosea* untersucht und darin weder Chinin noch Cinchonin gefunden.

XLVII.

Ueber Aether, welche zwischen der Oenanthyl- und der Methyl-, Aethyl- und Amyl-Reihe stehen, und über die Zusammensetzung des Ricinusöl-Alkohols.

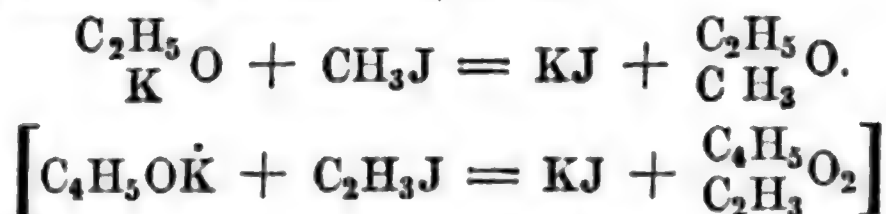
Von

A. W. Wills.

(*Quart. Journ. of the Chem. Soc.* Jan. 1854. Vol. VI, p. 307, No. 4.)

Nach Williamson kann man die Alkohole betrachten als Wasser, $\frac{H}{H}O$, in welchem 1 At. H durch ein organisches

Radikal, wie Methyl, Aethyl u. s. w. ersetzt ist, und die Aether als Wasser, in welchem beide Atome H so ersetzt sind, z. B. Weinalkohol = $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$,*) Weinäther = $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Ausserdem hat derselbe gezeigt, dass durch Einwirkung von Kaliumalkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O$ auf die Jodide des Methyls, Amyls u. s. w. intermediäre Aether sich bilden, die verschiedene Radikale enthalten, z. B.



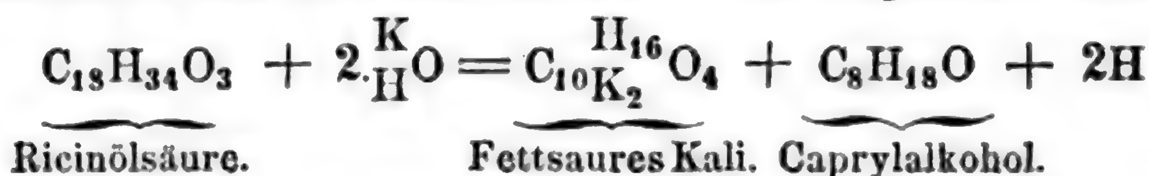
$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O + CH_3J = KJ + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\,H_3\end{matrix}\right\}O.$$

$$\left[C_4H_5O\dot{K} + C_2H_3J = KJ + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2\right]$$

Im Nachstehenden soll nun gezeigt werden, dass analoge intermediäre Aether sich bilden, welche das Radikal *Oenanthyl*, C_7H_{15}, $[C_{14}H_{15}]$ zugleich mit Methyl, Aethyl u. s. w. enthalten.

Ricinusöl-Alkohol.

Für die Darstellung jener Aetherarten ist die Zusammensetzung und Zersetzung des Ricinusöl vom grössten Interesse, denn es steht wahrscheinlich zwischen dem Capron- und Capryl-Alkohol. Bouis, welcher glaubte, es enthalte Caprylalkohol, erklärte dessen Entstehung bei der Destillation des Ricinusöl mit Kali durch folgende Gleichung:



$$\underbrace{C_{18}H_{34}O_3}_{\text{Ricinölsäure.}} + 2.\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O = \underbrace{C_{10}\begin{matrix}H_{16}\\K_2\end{matrix}O_4}_{\text{Fettsaures Kali.}} + \underbrace{C_8H_{18}O}_{\text{Caprylalkohol.}} + 2H$$

$$[C_{36}H_{34}O_6 + 2\dot{K}\dot{H} = \dot{K}_2C_{20}H_{16}O_6 + C_{16}H_{18}O_2 + 2H]$$

Später wurde mitgetheilt**), dass Bouis bei weiterer Untersuchung gefunden hatte, es sei nicht Capryl-, sondern Oenanthyl-Alkohol, $C_7H_{16}O$ $[C_{14}H_{16}O_2]$.

---

*) Die in dieser Abhandlung angewendeten Atomgewichte sind die Gerhardt'schen, H = 1, O = 16, C = 12, S = 32, Cl = 35,5, J = 126, K = 39, Na = 23. Wir werden in Parenthesen [ ] eingeschaltet die Formeln nach den bisher üblichen Atomgewichten H = 1, O = 8, C = 6, S = 16 geben. D. Red.

**) cf. Instit. 1853, p. 257.

Der bei meinen Versuchen angewendete Alkohol war durch Verseifung reinen Ricinusöls mittelst Kalilösung, Aussalzen der Seife, Schmelzen der harten Masse mit ungefähr $^1/_3$ ihres Gewichts festen Kalihydrats bis zur Wahrnehmung des Geruchs vom Alkohol und endlich durch Destillation des Gemenges in Parthieen von 5 — 6 Pfund in einer Kupferretorte dargestellt. Bei jeder Destillation wurde ungefähr $^1/_2$ Pinte eines trüben, nach dem Alkohol riechenden Wassers und dann 9 — 10 Unzen des rohen Alkohols erhalten; dabei wurde sorgfältig die Bildung aller empyreumatischen Zersetzungsprodukte des fettsauren Kalis vermieden.

Das rohe ölige Produkt wurde dann einer fractionirten Destillation wiederholt unterworfen und die Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkt von einander getrennt. Am Schluss blieb in der Retorte eine geringe Menge eines gelben, öläbnlichen Liquidums, welches nicht unzersetzt zu verflüchtigen war, vollkommen neutral reagirte und beim Erkalten fest wurde.

So war des Alkohols grösserer Theil auf den constanten Siedepunkt von 178° C. gebracht und zwar aus drei verschiedenen Bereitungen. Er stellte eine farblose ölige, mit heller Flamme brennende Flüssigkeit dar von eigenthümlichem Geruch, 0,792 spec. Gew. bei + 16,5° C., Siedepunkt 178°, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Er bestand im Mittel mehrer Analysen in 100 Th. aus:

		Berechnet.
C	72,787	72,41
H	13,669	13,79
O	13,544	13,80

Diese Zahlen scheinen demnach es zu bestätigen, dass der Ricinusölalkohol Oenanthyl-, nicht Capryl-Alkohol sei. Damit stimmt auch sein berechneter Siedepunkt, welcher (für je C_2H_2 19,5° C. nehmend) 175,9° sein würde, während der des Caprylalkohols 195,4° (der des Weinalkohols 78,4°) sein würde. Auch die von Railton bestimmte Dampfdichte stimmt nahe zu mit der Formel des Oenanthylalkohols. Ich schritt daher ohne Weiteres zur Darstellung der Aether.

Dass sie erhalten wurden, ist an sich hinlänglicher Beweis, dass die zu ihrer Bildung angewendete Substanz der 14-Kohlenstoff-Alkohol war. Seit diese Versuche beendet waren, hat Moschnin (s. dies. Journ. LX, p. 207) abweichende Resultate erhalten, die zu beweisen scheinen, dass der Ricinöl-Alkohol wirklich Capryl-Alkohol sei. Ich bedaure, dass ich bisher noch nicht das Glück hatte, die erwünschte Bestätigung der obigen Resultate zu finden. Die Verbrennungen einiger Proben der Flüssigkeit von verschiedenen Siedepunkten, auf dieselbe Art wie oben bereitet, gaben als Zusammensetzung bei einem Siedepunkt von 173—174° C.:

C	71,83
H	12,37
D	15,83

Bei einem Siedepunkt von 175—175,5° C.:

		Berechnet nach $C_7H_{16}O$ $[C_{14}H_{16}O_2]$
C	72,16	72,41
H	13,42	13,79
O	14,42	13,80

Demnach scheint zu vermuthen, dass der Siedepunkt der reinen Substanz zwischen 175° und 178° liegen mag.

Die meisten Analysen sind sogleich nach der Destillation der Flüssigkeiten ausgeführt, aber auch beim Stehen fand sich eine solche Umänderung, wie Moschnin angiebt. Die Verbrennungen wurden alle mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom ausgeführt.

Ein Versuch wurde gemacht, das reine Barytsalz der entsprechenden Säure darzustellen, indem der Alkohol mit äquivalenten Mengen zweifach-chromsauren Kalis und Schwefelsäure behandelt, beinahe bis zur Trockne abgedampft, mit Barythydrat neutralisirt und wieder destillirt wurde, um den Alkohol zu entfernen. Nachdem der Ueberschuss von Baryt durch Kohlensäure entfernt war, krystallisirten perlmutterglänzende Schuppen, die zwischen Fliesspapier ausgepresst und im luftleeren Raum getrocknet wurden. So wurden noch drei Mal nach einander Krystalle erhalten.

Die Atomgewichtsbestimmungen der 1sten, 2ten und 4ten Krystallisation zeigten, dass die in Säure übergeführten Parthieen zu viel Sauerstoff aufgenommen und sich zum Theil in Säuren der niedrigeren Reihen, als der gesuchten, umgewandelt hatten. Die Barytsalze gaben folgenden Barytgehalt in 100 Th.:

1stes Salz.	2tes Salz.	4tes Salz.
39,57	41,03	42,95

Oenanthylsaurer Baryt enthält 38,76 p. C., capronsaurer 41,71 p. C. Baryt. Es scheint ungewiss, wie weit diese Oxydationsmethode zur Darstellung reiner Säuren geeignet ist, obgleich sie die Oxydation grosser Mengen Alkohols sehr leicht bewerkstelligt.

Die Dampfdichte des Alkohols wurde ebenfalls bestimmt, fiel aber einstimmig höher aus, als die Rechnung verlangt, nämlich zu 4,57. Dies Resultat führt zu demselben Schluss wie die Verbrennungen, die einen kleinen Ueberschuss an Kohlenstoff und Mangel an Wasserstoff lieferten, nämlich dass der Alkohol mit einer höher oxydirten Substanz verunreinigt war, die sich wahrscheinlich durch Zersetzung des fettsauren Kalis gebildet hatte und dies wird bestätigt dadurch, dass bei Darstellung eines der Aether ein Köper von höherem, schwankenderem Siedepunkt, also von höherem Kohlenstoffgehalt, ausgeschieden wurde.

Auch wurde ein Versuch zur Darstellung des Oenanthyljodids mittelst Phosphor und Jod gemacht. Die schwarze Flüssigkeit, die dabei entstand, war leichter als Wasser und begann, über Kalk und Quecksilber destillirt, bei 126° C. zu sieden, der grösste Theil ging aber erst bei 191—192° C. über. Das heisse farblose Destillat wurde beim Abkühlen schwarz und wieder über Chlorcalcium destillirt ging es meist bei 191—192° über.

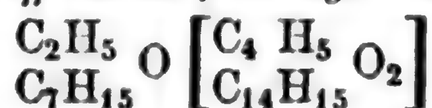
Eine andere ähnlich bereitete Portion wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen, dann mit Kalilösung gekocht und über Chlorcalcium destillirt. Das durch ein Stückchen Phosphor entfärbte Destillat, mit Kali gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, kochte bei ungefähr 196° C.

Setzt man den Siedepunkt des Jodäthyls = 73° C. und den des Jodamyls = 146° C., so muss der berechnete Siedepunkt des Jodönanthyls = 194,5° sein.

Obgleich bisher noch kein Unterschied zwischen Sorten des Ricinusöl von verschiedenen Quellen bekannt ist, so scheint es doch wahrscheinlich, dass entweder ein solcher wirklich existirt und dass daher die daraus erhaltenen Produkte durch entsprechende Verschiedenheit charakterisirt sind, oder dass in Einklang mit der Behandlungsweise, namentlich in Bezug auf die bei der Verseifung und Destillation angewendeten Mengen des Alkali, manchmal der eine, manchmal der andere Alkohol, oder möglicher Weise ein Gemenge der beiden entsteht, zugleich mit Nebenprodukten verschiedener Zusammensetzung. Ich will nur noch bemerken, dass Bouis und Moschnin ein von dem oben angegebenen etwas verschiedenes Verfahren beobachten, indem sie das Oel direct mit Kali ohne vorläufige Verseifung erhitzen.

Daher kommt es auch wahrscheinlich, dass Bouis bei seiner ersten Untersuchung zur Formel für den höhern und bei seiner zweiten zur Formel für den niedrigern Alkohol gelangte, und dass eine gleiche Verschiedenheit in den Resultaten anderer Beobachter zu bemerken ist.

Neun-Kohlenstoff-Aether, Aethyl-Oenanthyl-Aether



$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_7H_{15} \end{matrix}\right\} O \quad \left[\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_{14}H_{15} \end{matrix}\right\} O_2\right]$$

Zuerst versuchte ich diesen Aether durch Einwirkung von Natrium-Oenanthylalkohol, $\left.\begin{matrix} C_7H_{15} \\ Na \end{matrix}\right\} O$ $[C_{14}H_{15}O\dot{N}a]$ auf Jodäthyl, so lange noch Wirkung erfolgte, darzustellen; aber es zeigte sich bei neuen Zusätzen von Natrium, dass die Zersetzung unbegrenzt war und der Alkohol oder Aether immer mehr Sauerstoff verlor, wie folgende Zahlen beweisen:

	1.		2.	3.	Die Theorie für
	a.	b.			$C_9H_{20}O$ verlangt:
C	74,74	74,37	76,81	76,65	75,00
H	13,66	13,34	14,70	16,42	13,88
O	11,89	12,28	8,48	6,92	12,11

1. hatte 175—176° C. Siedepunkt und war wie oben angeführt erhalten;

2. war die vorige Flüssigkeit, lange Zeit mit Kalium behandelt;

3. eine ähnliche Portion nach noch längerer Einwirkung.

Ich hielt es für möglich, dass durch sehr lange Einwirkung der Kohlenwasserstoff C_7H_{14} [$C_{14}H_{14}$] oder der intermediäre C_9H_{18} [$C_{18}H_{18}$] sich bilden könnte; aber nach einigen Stunden wurde die Einwirkung träge und würde wahrscheinlich ganz aufgehört haben, ehe der gewünschte Erfolg nahezu eingetreten.

Nun wiederholte ich den Versuch mit äquivalenten Mengen Oenanthylalkohol, Natrium und Jodäthyl. Letzteres war auf die gewöhnliche Art mittelst Jod und Phosphor bereitet und hatte 73° C. Siedepunkt. Erst wurde die Hälfte des Alkohols mit der Hälfte Natrium behandelt und dann mit der Hälfte Jodäthyl schwach erwärmt. Viel Jodnatrium setzte sich ab und der Geruch des Jodids verschwand. Hierauf wurde mehr Natrium und Jodid zugefügt in kleinen Portionen und so fortgefahren, bis die Einwirkung vollendet war. Dann wurde die Flüssigkeit ohne Anwendung von Kalium abdestillirt und das Destillat der fractionirten Destillation unterworfen. Es begann bei 137 bis 138° C. zu sieden, bei 177° ging das Meiste über, höher nur noch wenig.

Die so erhaltene Flüssigkeit war farblos, beweglich, roch wie alle Oenanthylverbindungen, jedoch anders wie der Alkohol, brannte mit heller leuchtender Flamme, war unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, hatte 0,791 spec. Gew. bei 16° und 177° C. Kochpunkt. Die Analyse ergab als Zusammensetzung:

		Berechnet nach der Formel $C_9H_{20}O$
C	75,16	75,00
H	14,44	13,88
O	10,38	11,11

Diese Substanz war also wirklich die gesuchte, der Aethyl-Oenanthyl-Aether.

Die Bestimmung der Dampfdichte wurde nach Railton's Methode in mit Wasserstoff gefüllten Kugeln vorgenommen und ergab Folgendes:

Gewicht der mit trockner Luft gefüllten Kugel, Barometerstand 29,72 Zoll	76,5009	Grm.
Bei 242° C. u. 29,73 Barom. zugeschmolzen.		
Kugel mit dem Dampf bei 20° C. und 29,73 Zoll Barom.	77,2740	
Capacität der Kugel	22,1	Cub.-Z.
Rückständiger Wasserstoff bei 21° C. und 29,73 Barom.	0,2	„
Spec. Gew. =	5,095	
Berechnetes spec. Gew. =	4,998	

Acht-Kohlenstoff-Aether, Methyl-Oenanthyl-Aether

Dieser Aether wurde ganz analog wie der vorige bereitet. Das Jodmethyl hatte 43° C. Siedepunkt. Nach jedem Zusatz des Jodids wurde die Flüssigkeit im Oelbade vom Jodnatrium abdestillirt und das Ganze der fractionirten Destillation unterworfen.

Ein geringer Theil ging unter 154° C. über und roch nach Jodmethyl, zwischen 161,5 und 162,5° ging das Meiste über, dann stieg der Siedepunkt bis 164—166°. Der bei 161,5—162,5° überdestillirte Theil ging fast ganz bei erneuter Destillation zwischen 161 und 162° über, nur wenig zwischen 162—163°.

Die ganze Menge des bei 161—162° Siedenden wurde mit einem kleinen Stück Natrium destillirt, es erfolgte schwache Einwirkung bei gelinder Wärme und darauf ging die Flüssigkeit fast ganz bei 160,5—161° über.

Sie ist farblos, beweglich, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von starkem Geruch, 160,5—161° Siedepunkt und 0,830 spec. Gew. bei 16,5° C. Die Analyse, die sich ungewöhnlich schwer ausführen liess ohne auffällige Ursache, gab folgende Resultate:

				Die Formel $C_8H_{18}O$ verlangt:
C	73,280	73,213	73,251	73,846
H	14,243	13,930	14,422	13,846
O	12,477	12,857	12,327	12,308

Ein Antheil der bei 162—164° überdestillirten Flüssigkeit gab:

C	74,72
H	13,68
O	11,48

Darnach scheint es, als ob die bei 160,5—161° C. zwar die gesuchte Verbindung sei, aber noch nicht ganz rein, wahrscheinlich mit der zuletzt erwähnten ein wenig verunreinigt.

Die Dampfdichte der bei 217,5 und 223° C. zugeschmolzenen Kugeln gab für die bei 160,5—161° C. siedende Flüssigkeit 4,23 und 4,18 spec. Gewicht, die Rechnung verlangt 4,48.

Zwölf-Kohlenstoff-Aether, Amyl-Oenanthyl-Aether

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_7H_{15}\end{matrix}\right\}O \quad \left[\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\C_{14}H_{15}\end{matrix}O_2\right]$$

Um diesen Aether darzustellen, wurden äquivalente Mengen von Oenanthyl-Alkohol, Jodamyl von 146° C. Siedepunkt und Natrium genommen, sonst dieselben Maassregeln angewendet wie bei den vorigen.

Es schied sich viel Jodnatrium aus, aber die umdestillirte Flüssigkeit lieferte nicht viel von bestimmtem Siedepunkt, am meisten constant schien 210° C.

Als grössere Mengen der fractionirten Destillation unterworfen wurden, begann der Kochpunkt bei 152°, hob sich auf 177° und zwischen 177—180° ging ein gutes Theil, anscheinend unzersetzter Alkohol, über. Dann stieg der Siedepunkt auf 219—220° und blieb einige Zeit stationär, die letzten Mengen gingen bei 230° über.

Das bei 220—221° C. Siedende war farblos, beweglich, von starkem Geruch und brennendem Geschmack, löslich in Aether und Alkohol, nicht in Wasser, brannte mit heller Flamme, war ohne Rückstand flüchtig und von 0,608 spec.

Gew. bei 20° C. Der berechnete Siedepunkt dieses Aethers (den des $C_8H_{18}O$ = 161° und des $C_9H_{20}O$ = 177° genommen) würde 225° sein.

Die Verbrennung gab in 100 Th.:

		Die Rechnung verlangt:
C	76,99	77,42
H	13,78	13,97
O	9,23	8,61

Die Dampfdichte ergab sich zu 6,57, die Rechnung erfordert 6,47.

Dieser Aether bildet sich nicht, wenn man Amyl- und Oenanthyl-Alkohol mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass Oenanthylschwefelsäure entstehen kann; bei geringer Wärme schwärzt sich die Masse und zersetzt sich.

XLVIII.
Ueber die wasserfreien Säuren.

Von

Charles Gerhardt*).

(*Ann. de Chim. et de Phys. Mars* 1853, p. 285.)

Eine der verbreitetsten Hypothesen, die sogar von Vielen als absolute Wahrheit betrachtet wird, ist die Annahme von der Existenz wasserfreier Säuren in allen sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Salzen. Selbst wenn man nicht im Stande ist, eine solche wasserfreie Säure durch wasserabsorbirende Körper aus den sogenannten wasserhaltigen Säuren im isolirten Zustande darzustellen, wie dies z. B. bei der Essigsäure, Benzoësäure

---

*) Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes wird es gerechtfertigt erscheinen, dass wir den früheren vorläufigen Mittheilungen nun auch die ausführliche Abhandlung des Herrn Gerhardt, welche eine Menge neuer Thatsachen enthält, in vollständiger Uebertragung folgen lassen. D. Red.

u. s. w. der Fall ist, hält man sich doch für nicht weniger berechtigt, die Existenz einer wasserfreien Säure in den entsprechenden Salzen anzunehmen. Man stützt sich dabei auf die leichte Entstehung einer kleinen Anzahl wasserfreier Säuren, welche den kamphersauren, bernsteinsauren, weinsauren etc. Salzen entsprechen, und welche man einfach durch Einwirkung der Wärme auf die wasserhaltigen Säuren gewinnen kann. Dieselben stimmen hinsichtlich der Mehrzahl ihrer Eigenschaften mit den anorganischen wasserfreien Säuren überein. Ein Blick auf die Liste der organischen wasserfreien Säuren, die man durch Entwässeruug erhalten kann, zeigt, dass sie alle den als zweibasisch betrachteten wasserhaltigen Säuren entsprechen.

Es sind folgende:

Wasserfreie	Bernsteinsäure	$C_4H_4O_3$
„	Maleïnsäure	$C_4H_2O_3$
„	Weinsäure	$C_4H_4O_5$
„	Pyroweinsäure	$C_5H_6O_3$
„	Citraconsäure	$C_5H_4O_3$
„	Milchsäure	$C_6H_{10}O_5$
„	Phtalinsäure	$C_8H_4O_3$
„	Camphersäure	$C_{10}H_{14}O_3$

Von den sogenannten einbasischen Säuren hat man bis jetzt noch keine einzige wasserfrei erhalten.

Nimmt man nach der dualistischen Theorie an, dass alle sogenannten wasserhaltigen Säuren das Wasser fertig gebildet enthalten, so ist es schwer einzusehen, warum den einbasischen Säuren nicht eben so wie den zweibasischen das Wasser entzogen werden kann. Man begreift nicht, warum Bernsteinsäure und Weinsäure leicht wasserfrei erhalten werden können, während Benzoësäure und Essigsäure dem Einflusse entwässernder Agentien widerstehen.

Auch in anderen Eigenschaften unterscheiden sich beide Classen von Säuren wesentlich von einander. So bilden z. B. die Säuren, welche wasserfrei erhalten werden können, Aethersäuren und Amidsäuren; die anderen nicht.

Der von Laurent und mir aufgestellten Theorie zufolge ist die Unmöglichkeit, einbasische Säuren durch

einfache Entwässerung zu erhalten, die nothwendige Folge der Constitution dieser Säuren; dieselben enthalten unserer Ansicht nach gar nicht ein Atom Wasser, wie die dualistische Theorie annimmt. Wir unterscheiden die einbasischen Säuren gerade dadurch von den zweibasischen, dass nur die letzteren in ihrem Molekül den zur Ausscheidung eines Atoms Wassers nöthigen basischen Wasserstoff besitzen. Diese Verschiedenheit der Constitution tritt durch die Bezeichnungsweise ganz evident hervor, wenn man alle Säuren als Wasserstoffsäuren betrachtet, welche in ihrem Molekül **1**, **2** oder **3** Atome durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, je nachdem sie ein-, zwei- oder dreibasische Säuren sind. Hiernach ist selbst das Wasser, H_2O, eine zweibasische Säure, analog dem Schwefelwasserstoff, H_2S, denn man kann im Wasser wie im Schwefelwasserstoff ein oder zwei Atome Wasserstoff durch Metall ersetzen, und erhält somit ein Metalloxydhydrat, MHO, oder ein Metalloxyd, M_2O. Wenn also H_2O die Zusammensetzung eines Moleküls Wasser repräsentirt, so muss dem Molekül einer einbasischen Säure, z. B. der Benzoësäure, eine Formel zukommen, welche nur ein Atom basischen, d. h. durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthält, während die Formel des Moleküls einer zweibasischen Säure, z. B. der Bernsteinsäure, zwei Atome basischen Wasserstoffs enthalten muss, d. h. so viel, als ein Molekül Wasser enthält.

Benzoësäure	$C_7H_5O_2(H)$
Neutrales benzoësaures Salz	$C_7H_5O_2(M)$
Bernsteinsäure	$C_4H_4O_4(H_2)$
Neutrales bernsteins. Salz	$C_4H_4O_4(M_2)$

Man sieht aus diesen Formeln, dass ein Molekül Benzoësäure nicht wie ein Molekül Bernsteinsäure durch einfache Entwässerung die zu einem Molekül Wasser erforderlichen zwei Atome basischen Wasserstoffs abgeben kann. Die dualistische Theorie giebt von diesen Eigenschaften der einbasischen Säuren keine Rechenschaft, denn sie nimmt in den einbasischen wie in den zweibasischen Säuren das Wasser fertig gebildet an.

Benzoësäure $C_{14}H_5O_3$, HO oder $C_{14}H_{10}O_3$, H_2O
Bernsteinsäure $C_8 H_4O_6, 2HO$ oder $C_8 H_8 O_6, 2H_2O$

Wenn es aber der Constitution der einbasischen Säuren widerspricht, dass ein Molekül einer solchen durch Entwässerung wasserfreie Säure giebt, so ist damit noch keineswegs die Existenz von Körpern ausgeschlossen, welche die Elemente von zwei Molekülen einer wasserfreien Säure minus ein Molekül Wasser enthalten; oder mit andern Worten, die Theorie widerspricht nicht der Existenz wasserfreier Säuren, deren Formel die doppelte der einbaschen Säuren wäre und die man auf andere Weise als durch entwässernde Agentien erhalten könnte.

Seit Deville's Entdeckung der wasserfreien Salpetersäure konnte man an der Möglichkeit, die einbasischen Säuren durch geeignete Processe wasserfrei darzustellen, nicht mehr zweifeln. Deville und die übrigen Vertreter der dualistischen Theorie verdoppeln nun zwar die Formel der wasserfreien Salpetersäure nicht, sondern schreiben sie einfach NO_5 oder N_2O_5 und die neutralen Salze NO_5MO oder N_2O_5MO; aber meiner Ansicht nach ist die Formel eines Moleküls wasserfreier Salpetersäure N_2O_5 und die des Moleküls der neutralen salpetersauren Salze NMO_3. Ich hoffe, die in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche werden die schlagendsten Beweise zu Gunsten der letzteren Betrachtungsweise geben. Von denselben ausgehend, ist es mir gelungen, eine allgemeine Methode aufzufinden, welche leicht die wasserfreien Säuren liefert, die den einbasischen Säuren, welche der Essigsäure, Benzoësäure, Cuminsäure etc. ähnlich sind, entsprechen. Durch folgende Betrachtungen bin ich zu dieser Methode geführt worden:

Auf welche Weise man auch die Constitution des Alkohols und Aethers betrachten mag, so besteht doch immer zwischen dem Molekül des Alkohols und dem des Aethers dieselbe Beziehung wie zwischen dem Molekül einer einbasischen Säure und dem der entsprechenden wasserfreien. Die dualistische Theorie drückt dies Verhältniss auf folgende Weise aus:

Alkohol = Aethyloxydhydrat = $C_4H_{10}O, H_2O$.
Aether = Aethyloxyd = $C_4H_{10}O$.

Ich habe zuerst 1842 an diesen Formeln Anstoss genommen und behauptet, dass entweder die Formel des Aethers verdoppelt und die des Alkohols beibehalten, oder die des Alkohols durch 2 dividirt und die des Aethers beibehalten werden muss*); allein mir fehlte der Beweis auf experimentellem Wege, welchen bekanntlich Williamson und Chancel erst in der letzten Zeit gegeben haben.

Da nun durch die Versuche der genannten Chemiker festgestellt war, dass ein Molekül Aether wirklich C_4, dagegen Alkohol C_2 enthält, so musste, wenn zwischen den einbasischen und den entsprechenden wasserfreien Säuren dieselben Beziehungen stattfinden sollen, die letzteren aus ersteren durch ähnliche doppelte Zersetzungen zu erhalten sein, wie Aether aus Alkohol.

Ich habe den Versuch angestellt, und meine Vermuthung wurde bestätigt. Durch doppelte Zersetzung mittelst der den einbasischen Säuren entsprechenden Chlorüre und ihren Kali- und Natronsalzen habe ich die wasserfreien Säuren dargestellt. Und eben so wie man zusammengesetzte Aether, z. B. den Methyläthyläther, aus dem Kalisalze eines Alkohols und dem Chlorür eines andern bildet, eben so stelle ich zusammengesetzte wasserfreie Säuren dar, indem ich die Chlorüre und die den Säuren entsprechenden Alkoholsalze auf einander wirken lasse.

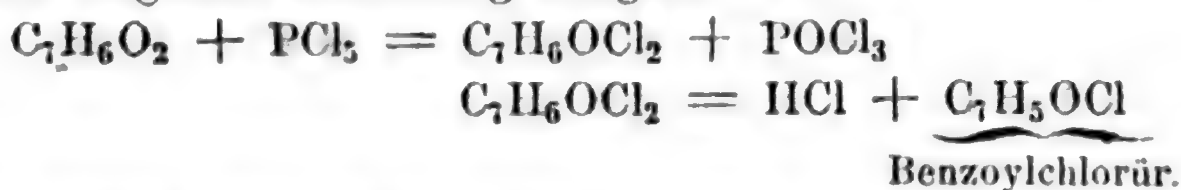
Bereitung der den einbasischen Säuren entsprechenden Chlorüre. Cahours**) hat eine ausgezeichnete Methode zur Darstellung der Chlorüre mehrerer organischer Säuren angegeben. Er behandelt nämlich die letzteren mit Phosphorchlorid und trennt die gebildeten Chlorüre durch Destillation von dem zu gleicher Zeit entstehenden Phosphoroxychlorür. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar, wenn das fragliche Chlorür einen viel höher liegenden Siedepunkt hat, als das Phosphoroxychlorür; mit grossem Vortheil bedient man sich ihrer zur Bereitung des Chlor-

*) *Revue scientifique tom. X, p. 160.*

**) *Ann. de Chim. et de Phys. 3e série tom. XXIII, p. 337.* Dieses Journ. XLV, p. 130.

benzoyls, Chlorcinnamyls u. s. w., deren Siedepunkte bei 200° und darüber liegen, also hoch genug um das Produkt von dem Phosphoroxychlorür befreien zu können, welches schon bei 110° siedet; allein die flüchtigeren Chlorüre können auf diesem Wege unmöglich rein erhalten werden.

Uebrigens ist die Wirkung des Phosphorchlorids auf die organischen Säuren nicht blos eine einzige doppelte Zersetzung: sie besteht aus zwei successiven Processen, was die gleichzeitig eintretende Entwicklung von Salzsäuregas beweist. Der Vorgang bei Anwendung von Benzoësäure ist durch folgende Gleichung ausgedrückt:



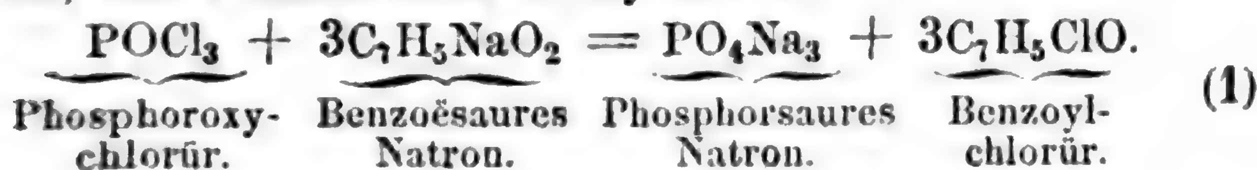
$$C_7H_6O_2 + PCl_5 = C_7H_6OCl_2 + POCl_3$$
$$C_7H_6OCl_2 = HCl + \underbrace{C_7H_5OCl}_{\text{Benzoylchlorür.}}$$

Es scheint sich also eine salzsaure Verbindung des Chlorürs zu bilden, die sich fast sogleich in Salzsäure und Chlorür zersetzt.

Eine Reihe von Betrachtungen, die ich anderwärts auseinandersetzen will, führten mich zu dem Gedanken, dass das Phosphoroxychlorür und nicht das Phosphorchlorid zur Phosphorsäure in demselben Verhältnisse stehe wie das Benzoylchlorür zur Benzoësäure, und dass folglich das Phosphoroxychlorür das wahre *Phosphorylchlorür* sei, und mit den Salzen der organischen Säuren unter Bildung der entsprechenden Chlorüre eine doppelte Zersetzung bewirken müsse. Der Versuch bestätigte dies:

Das Phosphoroxychlorür wirkt auf eine grosse Anzahl von Salzen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch ein, und bildet phosphorsaures Salz und ein flüchtiges Chlorür.

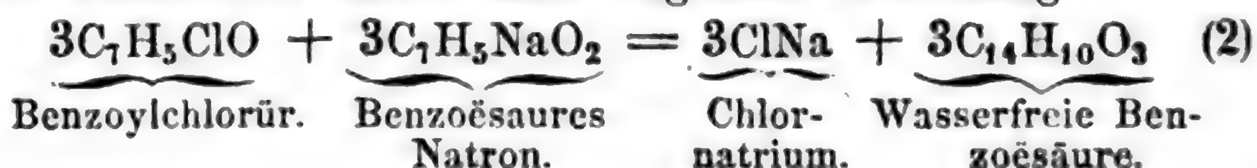
Man erhält so aus benzoësaurem Natron Benzoylchlorür, aus cuminsaurem Cumylchlorür.



$$\underbrace{POCl_3}_{\text{Phosphoroxy-chlorür.}} + \underbrace{3C_7H_5NaO_2}_{\text{Benzoësaures Natron.}} = \underbrace{PO_4Na_3}_{\text{Phosphorsaures Natron.}} + \underbrace{3C_7H_5ClO.}_{\text{Benzoyl-chlorür.}} \quad (1)$$

Mittelst des Phosphoroxychlorürs lassen sich sowohl die Chlorüre als auch die wasserfreien einbasischen Säuren mit grossem Vortheil darstellen. Jenachdem man es im Ueberschuss oder in geringer Menge auf ein organisches

Salz wirken lässt, erhält man das Chlorür oder die entsprechende wasserfreie Säure. Wendet man es in geringem Ueberschusse an (3 Atom Salz auf 1 Atom Oxychlorür), so tritt die doppelte Zersetzung ein, die durch die Gleichung (1) ausgedrückt ist. Wendet man dagegen einen Ueberschuss des Salzes an (6 Atome Salz auf 1 Atom Oxychlorür), so reagirt das durch die doppelte Zersetzung gebildete Chlorür auf einen neuen Theil des Salzes, und es bildet sich wasserfreie Säure nach folgender Gleichung:



$$\underbrace{3C_7H_5ClO}_{\text{Benzoylchlorür.}} + \underbrace{3C_7H_5NaO_2}_{\text{Benzoësaures Natron.}} = \underbrace{3ClNa}_{\text{Chlornatrium.}} + \underbrace{3C_{14}H_{10}O_3}_{\text{Wasserfreie Benzoësäure.}} \quad (2)$$

Das Phosphoroxychlorür scheint mir dazu bestimmt zu sein, in Zukunft eins der wichtigsten Reagentien zu werden; ich kenne kein anderes, dessen Wirkung so rein, lebhaft und schnell wäre; und wenn man bedenkt, dass die organischen Chlorüre, die es durch doppelte Zersetzung giebt, auf die Alkohole und Alkalien so energisch einwirken und Aether und Amide bilden, so begreift man, eine wie vielfache Anwendung ihm in Zukunft zu Theil werden wird. Ich habe mir mit Hülfe des Phosphoroxychlorürs mehrere flüchtige Chlorüre dargestellt, die man nach der Cahours'schen Methode nicht erhalten kann, z. B. das Essigsäurechlorür und Buttersäurechlorür; und ohne Zweifel wird man noch viele andere auf diese Weise gewinnen. Einige Versuche, die ich in dieser Hinsicht mit Chancel*) angestellt habe, haben mir die Chlorüre der Sulfobenzidsäure oder Phenylschwefligen Säure, Aethylschwefelsäure u. s. w. geliefert.

Das *Phosphorchlorür* PCl_3 bewirkt ebenfalls die doppelte Zersetzung mit den Alkalisalzen der Benzoesäure, Essigsäure, Cuminsäure etc. Die Reaction ist wie beim Oxychlorür sehr energisch, und giebt organische Chlorüre und einen Rückstand von phosphorigsaurem Salz; allein abgesehen davon, dass sich das Phosphorchlorür bisweilen mit manchen so gebildeten organischen Chlorüren verbindet, hat

*) *Compt. rend. Tom. XXXV, p. 690.*

es die Unannehmlichkeit, einen Rückstand zu geben, der durch Wärme leicht verändert wird, so dass die destillirten Flüssigkeiten in der Regel kleine Mengen phosphorhaltiger Substanzen enthalten. Ich ziehe daher, sobald die Operation höhere Temperatur erfordert, die Anwendung des Oxychlorürs immer vor.

Unglücklicher Weise ist es nicht leicht sich nach der Wurtz'schen Methode durch directe Einwirkung des Wasserdampfes auf das Chlorid grosse Mengen Oxychlorür darzustellen. Ich habe vergeblich versucht, statt des Wassers Salze mit Krystallwasser anzuwenden, z. B. Alaun, phosphorsaures Natron etc. Die Reaction dieser Salze auf das Phosphorchlorid ist ebenso energisch, wie die des Wassers, so dass man, selbst wenn man mit genau nach Aequivalenten abgewogenen Mengen operirt, immer viel Material verliert, welches als phosphorige Säure entweicht. Endlich habe ich eine Darstellungsweise gefunden, welche sowohl ihrer Einfachheit wegen, als auch wegen der Reaction, die ihr zu Grunde liegt, die Aufmerksamkeit der Chemiker verdient; sie besteht darin, dass man Phosphorchlorid mit der halben Gewichtsmenge *vollkommen getrockneter* Oxalsäure destillirt.

$$PCl_5 + C_2H_2O_4 = PCl_3O + 2HCl + CO + CO_2.$$

Man erhält so nur Phosphoroxychlorür während die übrigen Elemente als Salzsäure, Kohlenoxyd und Kohlensäure in Gasform entweichen; und es bleibt kein Rückstand von Phosphorsäure, wenn der Oxalsäure zuvor alles Krystallwasser entzogen war; diese letztere Bedingung ist jedoch nothwendig zu beachten. Man kann nun zwar statt der Oxalsäure jede andere *zweibasische Säure* anwenden, z. B. Weinsäure oder Bernsteinsäure, allein man behält in diesem Falle einen Rückstand von wasserfreier Weinsäure oder Bernsteinsäure.

Gleich vortheilhaft ist es, das Phosphoroxychlorür aufzufangen, welches man bei der Bereitung des Benzoylchlorürs und analoger Chlorüre (aus den entsprechenden Säuren und Phosphorchlorid) nach der Cahours'schen Methode in grosser Menge erhält. Man braucht nur alles Phosphoroxychlorür, das man bei den verschiedenen Be-

reitungen erhält, zusammen zu thun und es einer nochmaligen Rectification zu unterwerfen, bei welcher man nur den zwischen 110 und 115° übergehenden Theil sammelt. Zur Darstellung des Essigsäurechlorürs kann man sich sogar des Oxychlorürs bedienen, das noch mit Benzoylchlorür gemengt ist, das erst bei höherer Temperatur siedet.

Die einzige aber allerdings bedeutende Unannehmlichkeit, mit welcher die Operation mit allen diesen Chlorüren verbunden ist, besteht in der schädlichen Einwirkung der Dämpfe der letzteren auf die Respirationswerkzeuge. Es ist schwer sich in allen Fällen gegen das Einathmen derselben hinreichend zu schützen, und man setzt sich ihnen nicht aus, ohne dass es die Lunge empfindet. In der Regel treten die schädlichen Wirkungen erst ein oder zwei Tage, nachdem man sich mit diesen Körpern beschäftigt hat, ein; sie bestehen gewöhnlich in hartnäckiger Bronchitis, der bisweilen mit Blutspucken verbunden ist. Ich habe daher auch aus Gesundheitsrücksichten diese Untersuchungen abbrechen müssen, und konnte mich in dieser ersten Arbeit nur mit den wichtigsten Gliedern dieser neuen Reihe von Körpern beschäftigen; doch behalte ich mir vor, die Untersuchung später weiter auszuführen.

Essigsäurechlorür.

Man bereitet das Essigsäurechlorür leicht, wenn man in eine tubulirte Retorte geschmolzenes essigsaures Kali bringt und Phosphorchlorür zusetzt. Die Reaction ist sehr lebhaft, und das Gemisch erhitzt sich genug, so dass man nicht nöthig hat, äussere Wärme anzuwenden. Man thut wohl die Vorlage, in der man das Destillationsprodukt auffängt, abzukühlen. Auch darf man das Phosphoroxychlorür nur tropfenweise mit Hülfe einer in dem Tubulus der Retorte eingefügten ausgezogenen Trichterröhre zusetzen. Eine oder zwei Rectificationen über neuem durch einige Kohlen erwärmten, essigsauren Kali genügen, um das Produkt von anhängendem Phosphoroxychlorür zu befreien; endlich destillirt man noch einmal mit einem Thermometer, und fängt nur die bei 55° übergehende Flüssig-

keit auf. Man darf die Rectificationen über essigsaurem Kali nicht unnöthiger Weise wiederholen, weil man jedes Mal einen Theil, der in wasserfreie Essigsäure übergeht, verliert. Man überzeugt sich leicht von der Abwesenheit des Phosphoroxychlorürs in dem Essigsäurechlorür, indem man letzteres in Wasser löst, mit Ammoniak sättigt, und schwefelsaure Magnesia hinzusetzt; ist das Essigsäurechlorür rein, so wird die Lösung nicht getrübt.

Wendet man Phosphorchlorür zur Darstellung des Essigsäurechlorürs an, so setzt sich aus dem Destillationsprodukt nach einigen Tagen eine gelblichweisse, äusserst zerfliessliche, krystallinische Masse ab, die sich wie das Phosphorchlorür in Wasser mit Geräusch löst. Dieselbe ist nicht flüchtig ohne Zersetzung, verkohlt in der Hitze und verbreitet Phosphorgeruch. Sie scheint eine Verbindung des Phosphorchlorürs mit Essigsäurechlorür zu sein. Man bedient sich daher zu Darstellung des Essigsäurechlorürs besser des Phosphoroxychlorürs.

Das auf die angegebene Weise bereitete Essigsäurechlorür bildet eine farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, und an feuchter Luft ein Wenig raucht. Ihr erstickender Geruch erinnert zugleich an den der Essigsäure und Salzsäure; ihre Dämpfe reizen die Augen und die Lunge; sie geräth bei 55° ins Sieden, ihre Dichte im flüssigen Zustande ist 1,125 bei 11°.

Die Zusammensetzung des Essigsäurechlorürs wurde durch folgende Analysen bestimmt:

I. 0,515 Grm. Substanz gaben 0,579 Grm. Kohlensäure und 0,1845 Grm. Wasser.
0,266 Grm. Substanz gaben 0,487 Grm. Chlorsilber.

II. 0,302 Grm. Substanz gaben 0,338 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.
0,201 Grm. Substanz gaben 0,367 Grm. Chlorsilber.

Diese Resultate führen zu folgenden Zahlen:

	I.	II.
Kohlenstoff	30,66	30,52
Wasserstoff	3,97	3,93
Chlor	45,30	45,17
Sauerstoff	20,07	20,38
	100,00	100,00

Die Rechnung verlangt:

C_2	24,0	30,57
H_3	3,0	3,85
Cl	35,5	45,22
O	16,0	20,36
	78,5	100,00

Die vorstehende Formel wurde durch die Dampfdichte des Essigsäurechlorürs bestätigt. Die Resultate des Versuchs waren:

Temperatur der Luft	11°
Atmosphärischer Druck	754 Mm.
Temperatur des Dampfes	180°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,256 Gr.
Capacität des Ballons	270,5 C. C.
Zurückbleibende Luft	10 C. C.
Dichte des Dampfes	2,87

Der Theorie nach hat man:

2 Volumina Kohlenstoffdampf	1,658
3 Volumina Wasserstoff	0,207
1 Volumen Chlor	2,470
1 Volumen Sauerstoff	1,105
	5,440

$$\frac{5,440}{2} = 2,72$$

Wenn man einige Tropfen Essigsäurechlorür in Wasser giesst, so sinken sie anfangs zu Boden, darauf lösen sie sich, indem sie wie das Phosphoroxychlorür in der Flüssigkeit umherhüpfen; dabei bildet sich nur Essigsäure und Salzsäure *).

$$C_2H_3ClO + H_2O = C_2H_4O_2 + HCl.$$

Setzt man einige Tropfen Wasser zu Essigsäurechlorür, so ist die Reaction so heftig, dass eine wahrhafte Explosion erfolgt.

Ammoniak und Anilin wirken sehr energisch auf Essigsäurechlorür. Mit Anilin erhält man eine neue Verbindung, die ich unter dem Namen *Acetanilid* später beschreiben werde.

Wenn man Essigsäurechlorür mit metallischem Zink

---

*) Malaguti's Perchloraldehyd (C_2Cl_4O) entspricht offenbar dem Chlorür der Trichloressigsäure, denn, in der That, Wasser wandelt ihn in Salzsäure und Trichloressigsäure um.

in einer geschlossnen Glasröhre gelinde erhitzt, so wird das Metall lebhaft angegriffen, und es bildet sich eine braune theerartige Masse. Auf Zusatz von Wasser scheiden sich braune Flocken aus (die beim Erhitzen zu einer schmierigen braunen Masse zusammengehen), und zu gleicher Zeit entwickelt sich ein eigenthümlicher ätherartiger Geruch; die wässrige Flüssigkeit enthält Chlorzink.

Schwefelblei und Essigsäurechlorür reagiren lebhaft aufeinander; es destillirt eine farblose Flüssigkeit von sehr übeln, an Katzenurin erinnernden Geruch. Diese Flüssigkeit ist löslich in Wasser; die Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen anfangs weissen, später gelb werdenden Niederschlag. Derselbe wird durch kaustisches Kali geschwärzt. Kocht man die Lösung, in welcher sich der Niederschlag bildete, so entweicht Essigsäure. Der mit heissem Wasser gewaschene und im Wasserbade getrocknete Niederschlag giebt beim Glühen ein weisses Sublimat von Quecksilberchlorür, eine gelbe Substanz, viel Essigsäure (wasserfreie?) und Schwefelquecksilber. Die stinkende Flüssigkeit, welche sich bei Einwirkung des Essigsäurechlorür auf Schwefelblei bildet ist wahrscheinlich Essigsäuresulfür.

Buttersäurechlorür.

Dasselbe wird auf gleiche Weise wie das Essigsäurechlorür bereitet; da es jedoch viel weniger flüchtig als letzteres ist, so muss man die reagirenden Substanzen abwägen, um die Bildung einer zu beträchtlichen Menge wasserfreier Buttersäure zu verhindern. Ich wende 2 Theile vollständig getrocknetes buttersaures Natron (3 Atome) auf ungefähr 1 Theil Phosphoroxychlorür an; dabei ist es gut, das Salz feingepulvert allmählich zu dem Phosphoroxychlor zuzusetzen; wollte man umgekehrt verfahren und das flüssige Oxychlorür zu dem Salze setzen, so könnte sich sogleich viel wasserfreie Buttersäure bilden, da die Reaction schon in der Kälte sehr lebhaft ist, und jeder Tropfen Oxychlorür einem Ueberschuss von Salz begegnen würde. Man destillirt das Gemenge, nachdem man alles Salz hinzugefügt hat, und rectificirt das Destillat über sehr wenig

buttersaurem Natron bei möglichst niederer Temperatur, um das Ueberdestilliren der bei dieser Rectification gebildeten wasserfreien Buttersäure zu verhüten.

Das Buttersäurechlorür ist eine farblose, sehr bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist und an feuchter Luft etwas raucht. Sein scharfer Geruch erinnert zugleich an den der Buttersäure und Salzsäure; es siedet ohne Veränderung bei ungefähr 95°.

0,333 Grm. Substanz gaben 0,549 Grm. Kohlensäure und 0,201 Grm. Wasser.

0,201 Grm. Substanz gaben 0,269 Chlorsilber.

Dies auf Procente berechnet giebt:

Kohlenstoff	44,96
Wasserstoff	6,70
Chlor	33,07
Sauerstoff	15,27
	100,00

Die Formel C_4H_7ClO verlangt:

C_4	48,0	45,07
H_7	7,0	6,57
Cl	35,5	33,33
O	16,0	15,03
	106,5	100,00

Wasser zersetzt das Buttersäurechlorür augenblicklich in Buttersäure und Salzsäure.

$$C_4H_7ClO + H_2O = C_4H_8O_2 + HCl.$$

Die Reaction ist jedoch weniger lebhaft als bei dem Essigsäurechlorür.

Das Buttersäurechlorür wirkt sehr heftig auf Anilin und bildet Salzsäure und eine neue Verbindung, die ich unter dem Namen *Butyranilid* weiter unten beschreiben werde.

Wasserfreie einbasische Säuren (Anhydride der einbasischen Säuren.)

Wasserfreie Benzoësäure oder benzoësaure Benzoësäure.

Die wasserfreie Benzoësäure ist die erste wasserfreie Säure, die ich erhalten habe, als ich das Problem der Constitution dieser Classe von Körpern auf experimentalem Wege zu lösen suchte.

Der Versuch, von welchem meine weiteren Untersuchungen ausgehen, ist folgender. Man mischt getrocknetes

benzoësaures Natron mit der äquivalenten (fast gleichen) Menge Benzoylchlorür und erhitzt das Gemenge in einem Sandbade bis 130°; es bildet sich eine klare Lösung, und bei einer um einige Grad höheren Temperatur scheidet sich Kochsalz aus. Man lässt das Produkt erkalten, und wäscht es mit kaltem Wasser und etwas kohlensaurem Natron aus, wobei eine weisse Masse zurückbleibt, die vollkommen reine wasserfreie Benzoësäure ist. Die Reaction ist vollständig. Man kann das Produkt krystallisiren lassen, indem man es in wenig heissem Alkohol löst; es setzt sich beim Erkalten als ein Oel ab, welches allmählich in schönen farblosen schiefen Prismen krystallisirt. Doch muss man sich hüten zur Lösung mehr Alkohol anzuwenden, als nöthig ist, um die Säure beim Erkalten sich wieder auscheiden zu lassen, denn bei längerer Berührung mit Alkohol verwandelt sich die wasserfreie Säure in Benzoëäther, so dass man also bei Anwendung überschüssigen Alkohol's Verlust erleiden würde.

Ein ausgezeichnetes Mittel wasserfreie Benzoësäure schnell darzustellen besteht darin, dass man Benzoylchlorür auf neutrales oxalsaures Kali wirken lässt. Man trocknet das Salz vollständig, um ihm sein Krystallwasser zu entziehen, bringt es fein gepulvert in einen Ballon und setzt ungefähr die gleiche Gewichtsmenge Benzoylchlorür hinzu. Darauf erhitzt man den Ballon über der Spirituslampe unter beständigen Umschütteln, damit die ganze Masse möglichst gleichmässig erwärmt wird. Die Reaction ist beendigt, wenn der Geruch nach Benzoylchlorür verschwunden ist. Man lässt erkalten, rührt die Masse mit kaltem Wasser an, entfernt das Chlorkalium durch Waschen mit kaltem Wasser (dem man, wenn das Benzoylchlorür Benzoësäure enthalten konnte, etwas Ammoniak zufügt), und krystallisirt aus Alkohol um. Die Reaction, die hierbei vor sich geht, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_2K_2O_4 + 2C_7H_5ClO = 2KCl + C_{14}H_{10}O_3 + CO + CO_2.$$

Von allen Darstellungsweisen ist jedoch ohne Zweifel diejenige die vortheilhafteste, welche auf der Anwendung des Phosphoroxychlorürs beruht; man hat hierbei nicht nöthig sich erst das Benzoylchlorür darzustellen, da sich

dasselbe immer in der ersten Phase der Reaction des Phosphoroxychlorürs auf ein benzoësaures Salz bildet (s. p. 273). Man bringt in einen Ballon die Menge Oxychlorür, welche man umwandeln will, und setzt allmählich etwas über die fünffache Gewichtsmenge fein gepulverten benzoësauren Natrons zu, indem man den Ballon ununterbrochen schüttelt, damit sich die Reaction, die sogleich beginnt, gleichmässig durch die ganze Masse erstreckt. Darauf erhitzt man den Ballon im Sandbade bis 150°. Die Operation ist beendigt, wenn der Geruch nach Benzoylchlorür verschwunden ist. Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser, dem man etwas kohlensaures Natron oder Ammoniak zugefügt hat.

Stellt man grosse Mengen wasserfreier Benzoësäure dar, so ist es besser dieselbe statt durch Umkrystallisiren durch Destillation zu reinigen. Dazu ist sehr hohe Temperatur erforderlich; es destillirt ein farbloses Oel, welches beim Erkalten erstarrt, und dabei sehr spitze Rhomboëder oder nadelförmige Prismen bildet, die einen sehr schwachen vielleicht von der Zersetzung einer Spur Säure herrührenden Geruch nach bittern Mandeln besitzen. Die Krystalle, die man durch Umkrystallisiren mit Alkohol erhält, sind glänzender und haben in der Regel einen schwachen Geruch nach Benzoëäther. Auch kann man wie bei dem Schwefel und Wismuth durch Schmelzen schöne Krystalle von wasserfreier Benzoësäure erhalten. Sehr geringe Wärme genügt, sie zu schmelzen; lässt man dann langsam erkalten, und giesst, wenn eine gewisse Menge erstarrt ist, den flüssigen Theil ab, so erhält man Gruppen vollkommen ausgebildeter Krystalle.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,370 Grm. Substanz gaben 1,005 Kohlensäure und 0,1505 Wasser.

II. 0,347 Grm. mittelst oxalsauren Kalis bereiteter Substanz gaben 0,943 Kohlensäure und 0,140 Wasser.

III. 0,343 Grm. einer dritten Bereitung gaben 0,940 Kohlensäure und 0,1395 Wasser.

IV. 0,300 Grm. einer vierten Bereitung gaben 0,816 Kohlensäure und 0,126 Wasser.

Diese Analysen führen zu folgenden Zahlen:

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	74,05	74,11	74,41	74,18
Wasserstoff	4,51	4,48	4,51	4,66
Sauerstoff	21,44	21,41	21,08	21,26
	100,00	100,00	100,00	100,00

Die Berechnung giebt folgende Zahlen:

C_{14}	168	74,32
H_{10}	10	4,42
O_3	48	21,26
	226	100,00

Die wasserfreie Benzoësäure bildet schiefe Prismen, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich löslich sind. Die frisch bereitete Lösung verhält sich gegen Reagenspapier vollkommen neutral. Die wasserfreie Benzoësäure schmilzt schon bei 42°. Die unter Wasser geschmolzene Masse bleibt nach dem Erkalten, selbst wenn man schüttelt, lange flüssig. Kochendes Wasser macht sie sauer. Die vollständige Umwandlung der wasserfreien Säure in wasserhaltige verlangt fortgesetztes Kochen, schneller wird sie durch kaustische Alkalien bewirkt.

Ammoniak scheint in der Kälte nicht einzuwirken, beim Erhitzen löst sich jedoch die wasserfreie Säure sogleich; ist die Lösung concentrirt, so scheidet sie beim Erkalten Krystalle von Benzamid aus; nichtsdestoweniger bleibt viel benzoësaures Ammoniak in Lösung.

Anilin ist in der Kälte ebenso wirkungslos, aber eine geringe Temperaturerhöhung genügt zur Lösung des Alkalis; es tritt Wasser aus, und die Masse erstarrt beim Erkalten zu schönen Tafeln von Benzanilid. Die Analyse desselben soll weiter unten mitgetheilt werden.

Die wasserfreie Benzoësäure destillirt bei ungefähr 310° unverändert.

Wasserfreie Zimmtsäure oder zimmtsaure Zimmtsäure.

Dieselbe erhält man leicht ebenso wie die wasserfreie Benzoësäure aus gut getrocknetem zimmtsauren Natron und Phosphoroxychlorür, und zwar bringt man am besten 6 Theile des erstern mit 1 Theil des letztern zusammen. Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und kohlen-

saurem Natron, trocknet es und löst es in kochendem Alkohol.

Auch habe ich die wasserfreie Zimmtsäure durch Einwirkung von Cinnamylchlorür auf neutrales oxalsaures Kali erhalten.

Die wasserfreie Zimmtsäure setzt sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung als weisses krystallinisches Pulver ab, das aus mikroskopischen Nadeln besteht. Sie ist unlöslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol; heisser Alkohol löst sie mehr, doch immer nur in geringer Menge auf. Sie schmilzt bei 127°. Heisses Wasser macht sie sauer.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,256 Grm. Substanz gaben 0,727 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

II. 0,202 Grm. einer andern Bereitung (durch oxalsaures Kali) gaben 0,574 Kohlensäure und 0,092 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	77,44	77,42
Wasserstoff	5,11	5,05
Sauerstoff	17,45	17,53
	100,00	100,00

Die Formel $C_{18}H_{14}O_3$ verlangt:

C_{18}	216	77,69
H_{14}	14	5,03
O_3	48	17,28
	278	100,00

Wasserfreie Cuminsäure oder cuminsaure Cuminsäure.

Diese Verbindung erhält man durch denselben Process wie die cuminsaure Benzoësäure (siehe weiter unten), indem man gleiche Theile getrocknetes cuminsaures Natron und Cuminsäurechlorür zusammenbringt. Letzteres stellt man leicht nach der Cahours'schen Methode aus Phosphorchlorid und Cuminsäure dar.

Das bei der Einwirkung des Cuminsäurechlorürs auf cuminsaures Natron gebildete Produkt bildet eine syrupartige Masse, aus welcher man die wasserfreie Cuminsäure mittelst Aether auszieht, indem man wie bei der Dar-

stellung der cuminsauren Benzoësäure verfährt. Heisses Wasser entfernt nicht immer alles Kochsalz, und die ätherische Lösung ist gewöhnlich milchig und klärt sich auch nicht vollständig; beim Verdunsten setzt sie Kochsalz ab, von der man sie befreit, indem man das Produkt wieder mit Aether behandelt, filtrirt und wieder verdunstet.

Nach der Verflüchtigung des Aethers bildet die wasserfreie Cuminsäure ein dickes, farbloses oder schwach gefärbtes Oel; dasselbe ist geschmacklos, besitzt einen äusserst schwachen Geruch nach dem Aether der fetten Säuren, und gleicht im Aussehen ganz und gar der cuminsauren Benzoësäure; von letzterer unterscheidet sie sich jedoch dadurch, dass sie mit der Zeit theilweisse erstarrt. Das Oel füllt sich allmählich mit kleinen sehr glänzenden Rhomboëdern, ähnlich denjenigen, welche man bei der Krystallisation der wasserfreien Benzoësäure beobachtet, so dass das Oel schon nach 24 Stunden die Consistenz des geronnenen Olivenöles hat.

Auch kann man die wasserfreie Cuminsäure aus cuminsaurem Natron und Phosphoroxychlorür erhalten.

I. 0,394 Grm. der frisch bereiteten öligen Flüssigkeit gaben 1,119 Kohlensäure und 0,254 Wasser.

II. 0,317 Grm. derselben zu einer butterartigen Masse geronnenen Substanz gaben 0,899 Kohlensäure und 0,205 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	77,43	77,35
Wasserstoff	7,15	7,17
Sauerstoff	15,42	15,58
	100,00	100,00

Die Formel $C_{20}H_{22}O_3$ verlangt:

C_{20}	240	77,42
H_{22}	22	7,10
O_3	48	15,48
	310	100,00

An feuchter Luft füllt sich die wasserfreie Cuminsäure mit glänzenden Blättchen wasserhaltiger Cuminsäure und wandelt sich endlich vollständig in letztere um.

Zerrührt man die wasserfreie, ölige Cuminsäure in

Ammoniak, so gesteht sie allmählich und verwandelt sich vollständig in Cuminamid. Weiter unten sollen die Analysen angegeben werden, welche die Identität dieses Produktes mit Field's Cuminamid beweisen.

Cuminsaure Benzoësäure oder benzoësaure Cuminsäure.

Dieselbe bereitet man, indem man 20 Theile getrocknetes cuminsaures Natron mit 15 Theilen Benzoylchlorür in einem Ballon erhitzt. Das Gemisch erhitzt sich sogleich beträchtlich, so dass die ganze Masse schmilzt; es scheint sich demnach anfangs eine einfache Verbindung beider Körper zu bilden. Man erhitzt darauf bis der Geruch nach Benzoylchlorür verschwunden ist, und lässt erkalten. Das Produkt bildet eine syrupartige, dicke, kaum gefärbte, geruchlose Masse. Man erwärmt sie gelinde mit Wasser um das Kochsalz zu lösen. Die cuminsaure Benzoësäure bleibt auf dem Boden des Ballons als ein dickes Oel zurück, das man mit kohlensaurem Natron und Wasser wäscht. Nachdem man den flüssigen Theil abgegossen hat, schüttelt man das Oel mit Aether, der frei von Alkohol ist, decantirt die ätherische Lösung und setzt sie in einer Schale gelinder Wärme aus bis der Aether und die Feuchtigkeit ausgetrieben sind.

Die so erhaltene cuminsaure Benzoësäure bildet ein wenig flüssiges, farb- und geruchloses Oel, ähnlich einem fetten Oele. Sie kann nicht unzersetzt destillirt werden, sondern bildet bei der Destillation eine butterartige saure Masse, die sich im Retortenhalse verdichtet. Doch scheint sie sich unverändert zu verflüchtigen, wenn man sie in einem offenen Gefässe erhitzt; die Dämpfe, die sie dabei entwickelt sind sehr scharf. Sie ist schwerer als Wasser und mischt sich mit demselben nicht. Ihre Dichte ist 1,115 bei 23°. Bewahrt man sie in feuchtem Zustande lange auf, so wird sie sauer. Alkalien verwandeln sie in ein Gemenge von cuminsauren und benzoësauren Salzen.

0,3935 Grm. Substanz gaben 1,095 Kohlensäure und 0,219 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	75,89
Wasserstoff	6,18
Sauerstoff	17,93
	100,00

Die Formel $C_{17}H_{16}O_3$ (entsprechend 1 Atom Cuminsäure $C_{10}H_{12}O_2$ plus 1 Atom Benzoësäure $C_7H_6O_2$ minus 1 Atom Wasser) verlangt:

C_{17}	204	76,12
H_{16}	16	5,97
O_3	48	17,91
		100,00

Zerrührt man die cuminsaure Benzoësäure in Ammoniak, so giebt sie wie die wasserfreie Cuminsäure Cuminamid; zu gleicher Zeit erhält man aber auch Benzamid oder benzoësaures Ammoniak; dasselbe trennt man von dem Cuminamid leicht durch kochendes Ammoniak, in welchem sich letzteres nur in sehr geringer Menge löst.

Zimmtsaure Benzoësäure oder benzoësaure Zimmtsäure.

Dieselbe erhält man analog der cuminsauren Benzoësäure aus 7 Theilen Benzoylchlorür und 10 Theilen getrocknetem zimmtsauren Natron als ein der cuminsauren Benzoësäure ähnliches Oel. Ihre Dichte ist 1,184 bei 23°. Im feuchten Zustande wird sie ebenfalls mit der Zeit sauer. Alkalien verwandeln sie in ein Gemisch von zimmtsauren und benzoësauren Salzen.

0,317 Grm. Substanz gaben 0,884 Kohlensäure und 0,136 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	76,04
Wasserstoff	4,73
Sauerstoff	19,23
	100,00

Die Formel $C_{16}H_{12}O_3$ (entsprechend 1 Atom Zimmtsäure $C_9H_8O_2$ plus 1 Atom Benzoësäure $C_7H_6O_2$ minus 1 Atom Wasser) verlangt:

C_{16}	192	76,19
H_{12}	12	4,78
O_3	48	19,03
		100,00

Destillirt man die zimmtsaure Benzoësäure, so zersetzt sie sich vollständig; es gehen ein nach Cinnamen rie-

chendes gelbes Oel und eine in kohlensaurem Natron lösliche, saure Flüssigkeit über. Das gelbe Oel setzt allmählich Krystalle von wasserfreier Benzoësäure ab. (Die Analyse IV. war mit einem auf diese Weise erhaltenen Produkt angestellt.)

Essigsaure Benzoësäure oder benzoësaure Essigsäure.

Diese Verbindung erhält man leicht, wenn man Essigsäurechlorür auf benzoësaures Natron wirken lässt. Die Reaction ist sehr lebhaft und geht vor sich, ohne dass man nöthig hat zu erhitzen. Das syrupartige, mit Wasser und kohlensaurem Natron gewaschene Produkt bildet ein Oel, das schwerer als Wasser ist, sich gegen Reagenspapier neutral verhält und einen angenehmen Geruch nach spanischem Wein hat. Man befreit es von Wasser und andern fremdartigen Substanzen, indem man es mit alkoholischem Aether schüttelt und letzteren bei gelinder Wärme abdunstet.

I. **0,3275** Grm. Substanz gaben **0,800** Kohlensäure und **0,150** Wasser.

II. **0,295** Grm. Substanz gaben **0,713** Kohlensäure und **0,130** Wasser.

Dies auf Procente berechnet giebt:

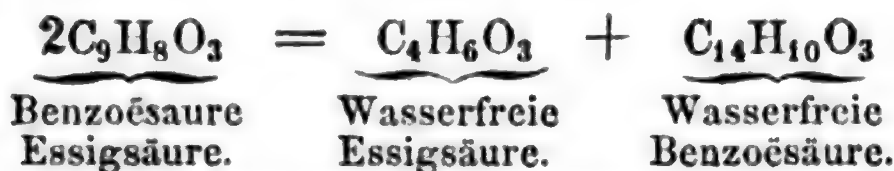
	1.	2.
Kohlenstoff	60,00	65,89
Wasserstoff	5,08	4,89
Sauerstoff	28,92	29,22
	100,00	100,00

Die Formel $C_9H_8O_3$ (entsprechend 1 Atom Essigsäure $C_2H_4O_2$ plus 1 Atom Benzoësäure $C_7H_6O_2$ minus 1 Atom Wasser) verlangt:

C_9	108	65,85
H_8	8	4,87
O_3	48	29,28
	164	100,00

Kochendes Wasser macht die Verbindung sauer, doch geht die Zersetzung nur langsam vor sich; aber kaustische Alkalien und selbst kohlensaure bewirken augenblicklich die Bildung von essigsauren und benzoësauren Salzen.

Unterwirft man die essigsaure Benzoësäure der Destillation, so beginnt die Flüssigkeit bei 150° zu sieden; doch steigt das Thermometer rasch höher. Es destillirt wasserfreie Essigsäure, während sich der Rückstand gelinde bräunt. Unterbricht man die Destillation bei 280° und lässt den Rückstand erkalten, so gesteht er zu einer krystallinischen Masse von wasserfreier Benzoësäure.



$$2C_9H_8O_3 = C_4H_6O_3 + C_{14}H_{10}O_3$$

Benzoësaure Essigsäure. — Wasserfreie Essigsäure. — Wasserfreie Benzoësäure.

Diese Reaction erklärt die Bildung der wasserfreien Essigsäure mittelst essigsauren Kalis und Benzoylchlorür, die sogleich beschrieben werden soll.

Essigsaure Cuminsäure oder cuminsaure Essigsäure.

Man erhält diese auf dieselbe Weise als die bereits beschriebenen analogen Verbindungen aus cuminsaurem Natron und Essigsäurechlorür.

Sie bildet ein neutrales Oel, das schwerer als Wasser ist, einen angenehmen Geruch nach spanischem Wein hat, und hinsichtlich seiner übrigen Eigenschaften der essigsauren Benzoësäure sehr ähnlich ist. Alkalien verwandeln es in essigsaure und cuminsaure Salze.

0,465 Grm. Substanz gaben 1,196 Kohlensäure und 0,290 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	70,14
Wasserstoff	6,93
Sauerstoff	22,93
	100,00

Die Rechnung verlangt:

C_{12}	144	69,90
H_{14}	14	6,80
O_3	48	23,30
	206	100,00

Im feuchten Zustande wird die essigsaure Cuminsäure schnell sauer; es bilden sich schöne Tafeln wasserhaltiger Cuminsäure, während das Oel einen Geruch nach Essigsäure annimmt.

0,206 Grm. dieser Tafeln *) gaben 0,551 Kohlensäure und 0,137 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

		Cuminsäure.
Kohlenstoff	72,91	73,41
Wasserstoff	7,38	7,34
Sauerstoff	19,71	19,25
	100,00	100,00

Die essigsaure Cuminsäure zersetzt sich bei der Destillation wie die essigsaure Benzoësäure.

Essigsaure Zimmtsäure oder zimmtsaure Essigsäure.

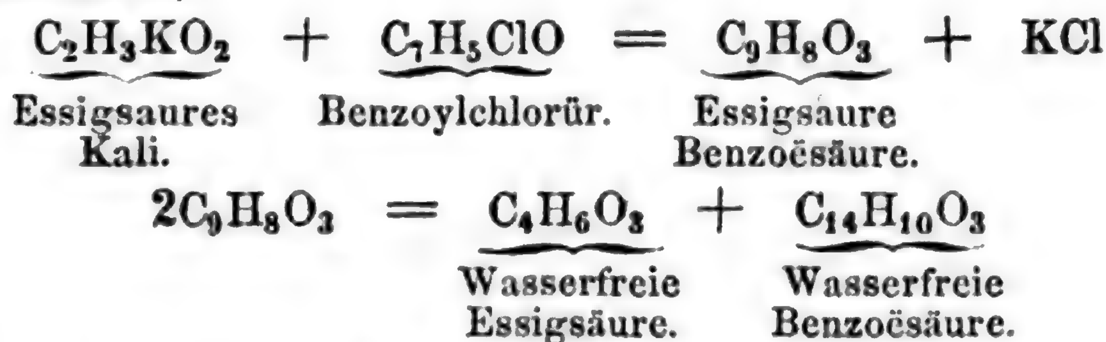
Das Essigsäurechlorür reagirt sehr lebhaft auf das zimmtsaure Natron, und das Gemenge erhitzt sich beträchtlich. Das Produkt riecht stark nach wasserfreier Essigsäure, und es scheint, als ob die bei der Reaction frei werdende Wärme die Zersetzung eines Theils der gebildeten zimmtsauren Essigsäure bewirke. Diese Verbindung ist übrigens sehr wenig beständig, denn wäscht man das erhaltene Produkt mit kohlensaurem Natron, so entwickelt sich fortwährend Kohlensäure, und Aether zieht aus der teigartigen Masse nur ein mit Zimmtsäure gemischtes Oel aus. Dies letztere gleicht der benzoësauren Essigsäure sehr, ist ebenfalls schwerer als Wasser und besitzt fast denselben Geruch; doch war mir es nicht möglich, dasselbe in einem zur Analyse hinlänglich reinen Zustande zu erhalten.

Wasserfreie Essigsäure oder essigsaure Essigsäure.

Es ist weiter oben schon angegeben worden, dass sich die essigsaure Benzoësäure beim Destilliren in wasserfreie Benzoësäure und wasserfreie Essigsäure zersetzt. Lässt man die Temperatur nicht über 150° steigen, so condensirt sich in der Vorlage nur wasserfreie Essigsäure.

*) Die Tafeln wurden einfach zwischen Löschpapier ausgepresst; sie enthielten noch eine Spur Oel (cuminsaure Essigsäure), wie sich beim Lösen in kalter kohlensaurer Natronlösung ergab. Daher der geringe Verlust an Kohlenstoff.

Diese Umwandlung giebt Rechenschaft über eine anfangs seltsam scheinende Bildungsweise der letztern wasserfreien Säure. Erhitzt man Benzoylchlorür mit überschüssigem essigsauren Kali, indem man ersteres tropfenweise zu letzterem setzt, so destillirt wasserfreie Essigsäure, die man durch einmaliges Rectificiren über einer neuen Portion von essigsaurem Kali in vollkommen reinem Zustande erhält. Bei dieser Reaction bildet sich offenbar zunächst essigsaure Benzoësäure und Chlorkalium, und bei der erhöhten Temperatur, bei welcher diese doppelte Zersetzung vor sich geht (Benzoylchlorür und essigsaures Kali wirken nicht in der Kälte auf einander, wie Essigsäurechlorür und benzoësaures Kali), zersetzt sich die essigsaure Benzoësäure in wasserfreie Essigsäure (essigsaure Essigsäure) und wasserfreie Benzoësäure (benzoësaure Benzoësäure):



$$\underbrace{C_2H_3KO_2}_{\text{Essigsaures Kali.}} + \underbrace{C_7H_5ClO}_{\text{Benzoylchlorür.}} = \underbrace{C_9H_8O_3}_{\text{Essigsaure Benzoësäure.}} + KCl$$

$$2C_9H_8O_3 = \underbrace{C_4H_6O_3}_{\text{Wasserfreie Essigsäure.}} + \underbrace{C_{14}H_{10}O_3}_{\text{Wasserfreie Benzoësäure.}}$$

Den Beweis, dass die Reaction in dieser Weise vor sich geht, liefert die Gegenwart einer beträchtlichen Menge von bezoësaurem oder vielmehr zweifach-benzoësaurem Kali in dem Rückstande, welches Salz als secundäres Produkt durch die Einwirkung der wasserfreien Benzoësäure auf das überschüssige essigsaure Kali gebildet wird. Rührt man den in der Regel gefärbten Rückstand mit Wasser an, so erhält man eine unlösliche oder wenigstens sehr schwer lösliche Masse, welche sich, nachdem sie gewaschen und getrocknet, in viel kochendem Alkohol löst, und daraus beim Erkalten in schönen farblosen, perlmutterglänzenden Tafeln abscheidet. Dieselben sind sauer, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in alkalischen Flüssigkeiten; die Lösung in Alkalien wird durch Benzoësäure und Mineralsäuren gefällt.

0,365 Grm. dieser Krystalle gaben 0,109 schwefelsaures Kali; dem entsprechen 13,4 p. C. Kalium.

Die Formel des zweifach-benzoësauren Kalis $C_{14}H_{11}KO_4 = C_7H_5KO_2, C_5H_6O_2$ verlangt 13,8 p. C. Kalium.

Diese Darstellungsweise ist sehr vortheilhaft, wenn es gilt, sich schnell vollkommen reine wasserfreie Essigsäure zu bereiten; in grossen Quantitäten wird sie jedoch besser mittelst Phosphoroxychlorür dargestellt. Man kann dazu unreines Phosphoroxychlorür anwenden, das man bei der Bereitung des Benzoylchlorürs aus Phosphorchlorid und Benzoësäure nebenbei erhält. Ich verfahre wie bei der Bereitung des Essigsäurechlorürs, indem ich das Oxychlorür tropfenweise zu geschmolzenem essigsauren Kali setze; aber anstatt die erste, ohne künstliche Wärme übergehende Flüssigkeit zu sammeln, giesse ich sie wiederholt zurück, bis das Destillat frei von Chlorür ist. Drei bis vier Rectificationen sind übrigens hinreichend, und der Process geht vollständig vor sich, wenn man genug essigsaures Kali anwendet. Da sich die wasserfreie Essigsäure mit dem essigsauren Kali verbindet, und diese Zersetzung erst bei ziemlich hoher Temperatur zersetzt wird, so verlangen die Rectificationen grössere Hitze als die Darstellung des Essigsäurechlorürs. Zuletzt destillirt man das Produkt allein, beseitigt die geringe unter 137,5° übergehende Menge der Flüssigkeit (wasserhaltige Essigsäure, Essigsäurechlorür) und sammelt nur den bei dieser Temperatur destillirenden Theil. Bei diesem Verfahren erhielt ich aus 400 Grm. essigsaurem Kali und 150 Grm. rohen, etwas benzoylchlorürhaltigem Phosphoroxychlorür etwa 100 Grm. wasserfreier Essigsäure.

Die Darstellung der wasserfreien Essigsäure mittelst Phosphorchlorür ist ebenfalls sehr leicht. Man setzt letzteres tropfenweise zu geschmolzenem essigsauren Kali (1 Theil Chlorür zu etwas mehr als der doppelten Menge des essigsauren Salzes). Anfangs destillirt, ohne dass man nöthig hat zu erwärmen, Essigsäurechlorür, welches noch mit etwas Phosphorchlorür gemischt ist; man erhält so ungefähr halb so viel Essigsäurechlorür, als Phosphorchlorür angewendet wurde. Dann aber ist es nöthig zu erhitzen, und es destillirt als wasserfreie Säure, die kein Chlorür mehr enthält, ungefähr das Drittel des angewendeten

Phosphorchlorürs. Allein das Produkt enthält noch Spuren einer phosphorhaltigen Substanz, die von der Zersetzung des phosphorigsauren Rückstandes herrührt. Es fällt zwar salpetersaure Silberlösung nicht sogleich, letztere nimmt aber eine bräunliche Färbung an und setzt nach einiger Zeit braune Flocken ab. Auch besitzt die so gewonnene wasserfreie Essigsäure einen schwachen Knoblauchgeruch. Durch eine nochmalige Rectification über essigsaurem Kali erhält man sie rein.

Die wasserfreie Essigsäure bildet eine vollkommen farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, und hat einen äusserst starken Geruch, der dem der wasserhaltigen Säure zwar ähnlich aber stärker ist, und zugleich an den Geruch der Weissdornblüthen erinnert. Ihre Dichte ist 1,073 bei 20,5°, also offenbar gleich der des Essigsäurehydrats $C_2H_4O_2 + aq$ im Maximum der Dichtigkeit. Sie siedet constant bei 137,5° bei 750 Mm. Druck. Ihr Dampf reizt die Augen sehr bedeutend.

Sie vermischt sich nicht sogleich mit Wasser; setzt man sie zu Wasser, so fällt sie in ölartigen Tropfen auf den Boden, die sich nach längerem Schütteln oder bei gelindem Erwärmen lösen.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,358 Grm. mittelst Benzoylchlorür bereitete Säure gaben 0,615 Kohlensäure und 0,193 Wasser.

II. 0,303 Grm. mittelst Phosphoroxychlorür bereiteter Säure gaben 0,521 Kohlensäure und 0,160 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

	I.	II.
Kohlenstoff	46,87	46,89
Wasserstoff	5,95	5,87
Sauerstoff	47,18	47,24
	100,00	100,00

Die Rechnung verlangt:

C_4	48	47,05
H_6	6	5,88
O_3	48	47,07
	102	100,00

Zur Controle wurde die Dampfdichte bestimmt und erhalten:

Temperatur der Luft	11°
Druck der Atmosphäre	753 Mm.
Temperatur des Dampfes	240°
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,285 Grm.
Capacität des Ballons	288,5 C.-C.
Zurückbleibende Luft	15 C.-C.

Dichte des Dampfes 3,47.

Eine andere Bestimmung gab dieselben Zahlen.

Der Theorie nach hat man:

4 Vol. Kohlenstoffdampf	3,316
6 „ Wasserstoffgas	0,414
3 „ Sauerstoffgas	3,315
	7,045

$$\frac{7,045}{2} = 3,52$$

Man sieht, dass zwischen der Dampfdichte der wasserfreien Essigsäure und der der wasserhaltigen dieselbe Beziehung stattfindet wie zwischen der Dampfdichte des Aethers und der des Alkohols:

$\overbrace{C_4H_6O_3}^{2\ \text{Vol.}}$ wasserfreie Essigsäure $\overbrace{C_4H_{10}O}^{2\ \text{Vol.}}$ Aether

$C_2H_4O_2$ wasserhaltige „ C_2H_6O Alkohol.

Die wasserfreie Essigsäure verwandelt sich an feuchter Luft in Hydrat, man muss sie daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahren. Mit Anilin zusammengebracht erhitzt sie sich stark, das Produkt gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von *Acetanilid*. Es bildet sich kein Anilinsalz, wenn man die wasserfreie Säure in geringem Ueberschusse anwendet.

Rauchende Schwefelsäure erhitzt sich mit der wasserfreien Essigsäure, dabei entweicht Kohlensäure und es bildet sich eine Doppelsäure, deren Bleisalz gummiartig ist.

Kalium reagirt sehr heftig auf die wasserfreie Säure; es entwickelt sich ein Gas, das sich jedoch nicht entzündet, wenn man das Kalium in sehr kleinen Stücken zugesetzt hat, und nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse von Nadeln. Diese bestehen aus einem wasserfrein sauren essigsauren Salze, das ich sogleich beschreiben werde.

Ein drittes Produkt, das sich bei dieser Reaction bildet, ist eine sehr angenehm ätherartig, dem Essigäther ähnlich

riechende Substanz. Ihr Geruch dringt neben dem der wasserfreien Essigsäure in dem durch Einwirkung des Kaliums krystallisirten Rückstande vollkommen durch, besonders wenn man diesen Rückstand zur Entfernung der überschüssigen Säure mit kohlensaurem Natron sättigt. Letztere bildet dann eine obenaufschwimmende ölige Flüssigkeit, und verschwindet erst nach langem Schütteln. Mir schien es, als ob die genannte riechende Substanz, welche wahrscheinlich ein in Wasser lösliches Oel ist, die Lösung der wasserfreien Säure sehr verzögerte.

Zink verhält sich, wenn es in feinen Körnern zugesetzt wird, wie Kalium, doch wirkt es weniger lebhaft, und nur beim Erwärmen im Wasserbade. Das Gas, das ich vorläufig durch eine kaustische Kalilösung leitete, war geruchlos und entzündlich, und das Verbrennungsprodukt fällte Kalkwasser nicht; es war also nur Wasserstoffgas. Der Rückstand enthielt ein lösliches Zinksalz, das sich in mikroskopischen Krystallen auf dem Metall abgesetzt hatte. Beim Sättigen der überschüssigen wasserfreien Säure mit kohlensaurem Natron bemerkt man die Gegenwart der schon erwähnten riechenden Substanz; fängt man endlich das Gas direct auf, ohne es mit Kalilösung zu waschen, so besitzt es in hohem Grade diesen Aethergeruch, brennt mit bläulicher Flamme und sein Verbrennungsprodukt fällt dann Kalkwasser.

Die Wirkung des Zinks ist leider zu wenig energisch und wird nach einiger Zeit durch das in überschüssiger wasserfreier Säure unlösliche Salz gehemmt, das sich auf der metallischen Oberfläche ansetzt. Es würde von Interesse sein, diese Einwirkung der Metalle auf wasserfreie Essigsäure zu untersuchen.

Wasserfreies zweifach-essigsaures Kali. Ich habe soeben ein Salz erwähnt, das sich bei der Einwirkung des Kaliums auf wasserfreie Essigsäure bildet. Dasselbe Salz erhält man auch, wenn man geschmolzenes essigsaures Kali in der Siedhitze in wasserfreier Essigsäure löst. Es scheidet sich beim Erkalten in farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln aus, die weniger zerfliesslich sind als neutrales essigsaures Kali. Befreit man das Salz durch

Auspressen von der überschüssigen wasserfreien Säure, und trocknet es über Schwefelsäure, so hält es sich an nicht zu feuchter Luft einige Stunden. Legt man das zweifach- und das einfach-essigsaure Kali neben einander, so zerfliesst letzteres fast sogleich, während ersteres viel länger trocken bleibt. Nichtsdestoweniger wird auch das zweifach-saure Salz allmählich feucht, und zerfliesst endlich ganz und gar. Erhitzt man es in trocknem Zustande, so entweicht wasserfreie Essigsäure und vollkommen reines neutrales, essigsaures Kali bleibt zurück.

0,364 Grm. Substanz gaben 0,212 schwefelsaures Kali, d. i. 26,10 p. C. Kalium.

Die Formel des wasserfreien zweifach-essigsauren Kalis (neutrales essigsaures Kali, verbunden mit wasserfreier Essigsäure)

$2C_2H_3KO_2, C_4H_6O_3$ verlangt 26,17 p. C. Kalium.

Wasserfreie Buttersäure oder buttersaure Buttersäure.

Dieselbe erhält man leicht, indem man 4 Theile getrocknetes buttersaures Natron mit 2 Theilen Phosphoroxychlorür zusammenbringt; man verfährt übrigens wie bei der Bereitung der wasserfreien Essigsäure, und setzt das Oxychlorür tropfenweise zu dem buttersauren Natron. Nach beendigter Reaction destillirt man, lässt das Destillat ein zweites Mal über buttersaures Natron gehen, um das nicht umgewandelte Buttersäurechlorür zu entfernen, und rectificirt es endlich, indem man nur den bei 190° übergehenden Theil auffängt. Die früher destillirenden Portionen enthalten etwas wasserhaltige Buttersäure, deren Bildung fast nicht vermieden werden kann, da das buttersaure Natron ein zerfliessliches Salz ist.

Auch erhält man wasserfreie Buttersäure, wenn man 5 Theile Benzoylchlorür mit 8 Theilen getrockneten buttersauren Natron in einer Retorte zusammenbringt. Sie destillirt, wenn man das Gemisch sogleich erhitzt. Man reinigt sie, indem man sie zuerst über buttersaurem Natron und dann für sich rectificirt.

Die wasserfreie Buttersäure ist eine farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit; ihre Dichte ist

0,978 bei 12,5°; ihr starker Geruch ist nicht unangenehm wie der der wasserhaltigen Buttersäure, und erinnert an den des Buttersäureäthers; sie siedet ungefähr bei 190°.

0,445 Substanz gaben 0,990 Kohlensäure und 0,356 Wasser.

Daraus berechnen sich folgende Zahlen:

Kohlenstoff	60,67
Wasserstoff	8,87
Sauerstoff	30,46
	100,00

Die Formel $C_8H_{14}O_3$ verlangt:

C_8	96	60,76
H_{14}	14	8,86
O_3	48	30,38
	158	100,00

Zur Controle wurde die Dampfdichte bestimmt und erhalten:

Temperatur der Luft	12,5°
Druck	761 Mm.
Temperatur des Dampfes	263°
Capacität des Ballons	331,5 C.-C.
Gewichtsüberschuss des Ballons	0,715 Grm.
Zurückbleibende Luft	16 C.-C.

Dichte des Dampfes 5,38.

Die Rechnung verlangt:

8	Vol.	Kohlenstoffdampf	6,632
14	„	Wasserstoffgas	0,936
3	„	Sauerstoffgas	3,315
			10,883

$$\frac{10,883}{2} = 5,44$$

Feuchtigkeit verwandelt die wasserfreie Buttersäure allmählich in Hydrat. Setzt man sie zu Wasser, so vermischt sie sich nicht sogleich wie die wasserhaltige, sondern schwimmt als farbloses Oel auf demselben.

Mit Anilin erhitzt sie sich und bildet *Butyranilid*, das weiter unten beschrieben werden soll.

Verschiedene wasserfreie Säuren.

Wasserfreie Valeriansäure ist von Chiozza nach meiner Methode dargestellt worden. Man erhält sie aus 6 Pro-

portionen valeriansaurem Kali mit einer Proportion Phosphoroxychlorür; es bildet sich ein dickes Oel, welches mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und dann mit Aether behandelt ein sehr bewegliches, helles Oel giebt; dasselbe ist leichter als Wasser und siedet ungefähr bei 215°. Frisch bereitet besitzt die wasserfreie Valeriansäure einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch. Verreibt man sie aber zwischen den Händen, so theilt sie diesen einen mehrere Tage anhaftenden Geruch nach Valeriansäure mit. Ihr Dampf reizt die Augen und erregt Husten. Durch kochendes Wasser wird sie nur langsam, schnell aber durch Alkalien in Hydrat verwandelt.

Chiozza hat auch valeriansaure Benzoësäure aus Benzoylchlorür und valeriansaurem Kali erhalten. Es bildet ein Oel, das schwerer als Wasser ist, sich gegen Reagenspapier neutral verhält und dessen Geruch dem der wasserfreien Valeriansäure fast vollkommen gleich ist. Ihr Dampf ist beissend und macht die Augen thränen. Alkalien verwandeln sie in valeriansaures und benzoësaures Salz. Durch Destillation wird sie in wasserfreie Benzoësäure und wasserfreie Valeriansäure zersetzt; doch ist die Zersetzung nicht vollkommen, wie bei der essigsauren Benzoësäure *).

Endlich hat Chiozza mittelst der wasserfreien Valeriansäure auch *Valeranilid* dargestellt. (Siehe weiter unten.)

Wasserfreie Ameisensäure. Dieselbe habe ich nicht isoliren können. Mischt man getrocknetes und gepulvertes ameisensaures Natron mit Benzoylchlorür, so entsteht in der Kälte fast keine Einwirkung. Das Gemisch erwärmt sich etwas und beide Körper scheinen sich einfach zu verbinden. Erhitzt man jedoch gelinde, so ist die Reaction sehr lebhaft. Es tritt eine bedeutende Gasentwicklung ein, und in dem Retortenhals sublimiren Nadeln von Benzoësäure. In der Vorlage condensirt sich durchaus keine Flüssigkeit, und der vollkommen weisse Rückstand enthält

---

*) Später hat Chiozza noch mehrere wasserfreie Säuren, unter andern wasserfreie Caprylsäure und Pelargonsäure dargestellt.

nur Chlornatrium und freie Essigsäure, die man durch Waschen mit kaltem Wasser isoliren kann. Das entweichende Gas ist reines Kohlenoxydgas.

Folgende Gleichung giebt den Vorgang an:

$$CHNaO_2 + C_7H_5ClO = NaCl + C_7H_6O_2 + CO.$$

Wahrscheinlich bildet sich anfangs durch doppelte Zersetzung Chlornatrium und ameisensaure Benzoësäure, welche letztere sich im Entstehungsmoment in Benzoësäure und Kohlenoxydgas zersetzt.

Der Rückstand entwickelt einen starken Geruch nach Ameisensäure, der jedoch von einer secundären Einwirkung der Benzoësäure auf überschüssiges ameisensaures Natron herzurühren scheint.

Mischt man ameisensaures Natron mit wasserfreier Benzoësäure, und erhitzt gelinde, so sublimirt wasserhaltige Benzoësäure, und es entwickelt sich Kohlenoxydgas. Das Gemisch riecht stets stark nach Ameisensäure.

Wasserfreie Nitrobenzoësäure. Man gewinnt dieselbe leicht aus 8 Theilen getrocknetem, nitrobenzoësauren Natron und 1 Theil Phosphoroxychlorür. Man erhitzt das Gemisch in einem kleinen Ballon auf 150°, bis der Geruch nach Nitrobenzoyl verschwunden ist. Das Produkt lässt beim Waschen mit kaltem Wasser eine weisse Masse zurück, die in Alkohol und Aether fast unlöslich ist und weniger leicht schmilzt, als die Nitrobenzoësäure. Die wasserfreie Nitrobenzoësäure verwandelt sich jedoch schon beim Waschen zu leicht in Hydrat, als dass sie in einem zur Analyse hinreichend reinen Zustande erhalten werden könnte.

Nitrobenzoësaure Benzoësäure. Dieselbe ist beständiger als die wasserfreie Nitrobenzoësäure; man erhält sie leicht aus 5 Theilen Benzoylchlorür und 7 Theilen getrockneten nitrobenzoësauren Natron. Die Reaction geht vor sich, wenn man gelinde erwärmt. Das Produkt ist in der Hitze syrupartig, erstarrt aber beim Erkalten. Man erwärmt es mit wenig Wasser, um die Masse wieder zu erweichen, und die Lösung des Kochsalzes zu beschleunigen, wäscht mit kohlensaurem Natron und löst den getrockneten pulverigen Rückstand in sehr wenig heissem Alkohol, aus

welchem sich die nitrobenzoësaure Benzoësäure beim Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Wasserfreie Salicylsäure. Dieselbe erhält man wie die übrigen wasserfreien Säuren aus Phosphoroxychlorür und salicylsaurem Natron; doch ist die Reaction nicht so vollständig, wie bei den andern Salzen; denn, selbst wenn man genau äquivalente Mengen (1 Prop. Oxychlorür auf 6 Prop. salicylsaures Natron) anwendet, beobachtet man immer eine Salzsäureentwicklung, die durch eine secundäre Reaction veranlasst wird.

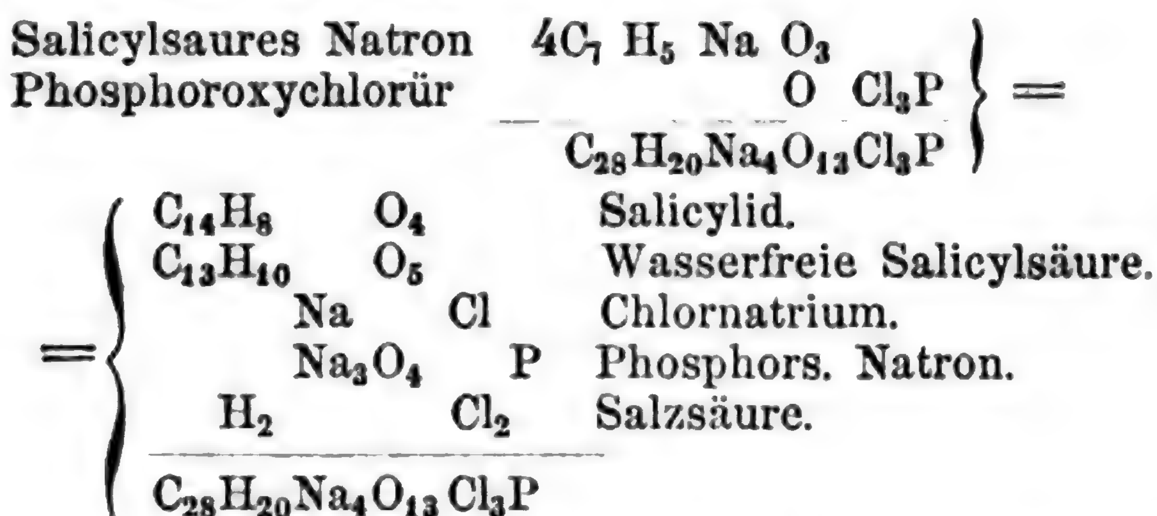
Das Produkt, das sich bildet, ist äusserst hart und schwer aus dem Gefäss zu bringen; beim Erhitzen mit Wasser verwandelt es sich in eine klebrige, zähe Masse, die erst nach längerer Zeit wieder fest wird. Dieselbe löst sich theilweise in kochendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten als dickes Oel wieder aus, das nach längerem Stehen nicht fest wird; es ist wasserfreie Salicylsäure, $C_{14}H_{10}O_5$, wie sich aus seinem Verhalten gegen Alkalien, die es leicht in salicylsaure Salze verwandeln, schliessen lässt. Kochender Aether löst sie auch und scheidet sie beim Erkalten als zähe Masse wieder aus. Kochendes Wasser macht sie sauer.

Der in kochendem Alkohol unlösliche Theil der zähen Masse ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung sehr merkwürdig und erklärt die Salzsäureentwicklung bei Einwirkung des salicylsauren Natrons auf Phosphoroxychlorür. Socoloff hat in meinem Laboratorium einige Versuche mit diesem Körper vorgenommen und mir Folgendes darüber mitgetheilt. Es bildet in trocknem Zustande ein weisses amorphes Pulver, das von kochendem Wasser nicht angegriffen wird, in kochendem Aether unlöslich und in kochendem Alkohol sehr wenig löslich ist. Es schmilzt beim Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer durchscheinenden Masse erstarrt.

0,394 Grm. Substanz gaben 0,996 Kohlensäure und 0,130 Wasser, woraus sich ergiebt:

		Berechnet.
Kohlenstoff	68,9	70,0
Wasserstoff	3,6	3,3

Dies entspricht der Formel $C_{14}H_8O_4$, d. i. 1 Atom wasserfreie Salicylsäure minus 1 Atom Wasser. Diese Formel erklärt auch die bei der Einwirkung des Phosphoroxychlorürs auf salicylsaures Natron eintretende Entwicklung von Salzsäure. Denn man hat:



Salicylsaures Natron	$4C_7H_5NaO_3$
Phosphoroxychlorür	OCl_3P
	$C_{28}H_{20}Na_4O_{13}Cl_3P$ =

= $C_{14}H_8O_4$	Salicylid.
$C_{13}H_{10}O_5$	Wasserfreie Salicylsäure.
$NaCl$	Chlornatrium.
Na_3O_4P	Phosphors. Natron.
H_2Cl_2	Salzsäure.
$C_{28}H_{20}Na_4O_{13}Cl_3P$	

Bisher war nur von der Milchsäure bekannt, dass sie zwei Anhydride gäbe; die ebenerwähnte neue Verbindung entspricht offenbar dem Lactid von Pelouze und Jules Gay-Lussac; man kann sie Salicylid nennen. Sie wird von einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron nicht, von kochendem Ammoniak langsam angegriffen. Kalilösung verwandelt sie jedoch schnell in salicylsaures Kali. Die Lösung in Kali wurde mit Schwefelsäure neutralisirt, das schwefelsaure Kali durch Alkohol gefällt, die überstehende Flüssigkeit bis zum Verschwinden des Alkoholgeruchs abgedampft, dann durch Salpetersäure gefällt. Der Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt; es entstand ein weisser Niederschlag von salicylsaurem Silber.

Aus 0,429 Grm. des im Sandbad getrockneten Salzes erhielt Socoloff 0,188 Silber, entsprechend 43,8 p. C. Die Rechnung verlangt 44,1 p. C.

Man würde vielleicht das eigentliche *Salicylchlorür* *) aus Phosphoroxychlorür und salicylsaurem Alkali erhalten, wenn man ersteres im Ueberschuss anwendet und vermeidet, dass sich das Gemisch zu sehr erhitzt.

*) Der von Piria so benannte Körper ist offenbar Chlorosalicylhydrür.

Socoloff hat beobachtet, dass sich die Masse, wenn man Phosphorchlorür tropfenweise zu salicylsaurem Natron setzt, beträchtlich erhitzt und viel Salzsäure entwickelt, während man zugleich viel Phenylhydrat erhält. Die bei der Destillation aufgefangene Flüssigkeit bildet ein chlorhaltiges Oel, aus welchem Wasser eine kleine Menge Salicylsäure ausfällt; dieses zum grössten Theil aus überschüssigem Phosphorchlorür bestehende Oel enthält wahrscheinlich eine gewisse Menge Salicylchlorür.

Salicylsaure Benzoësäure. Dieselbe kann man aus Benzoylchlorür und salicylsaurem Natron erhalten; sie bildet eine klebrige, schwer zu reinigende Masse, die durch kochendes Wasser sogleich in ein Gemisch von Benzoësäure und Salicylsäure umgewandelt wird. Aether löst sie. Die Zersetzung, welche die salicylsaure Benzoësäure in der Wärme erleidet, verdient beschrieben zu werden. Sie liefert in der That ausser einigen in kaustischem Kali löslichen Produkten einen unlöslichen Körper, welcher alle Eigenschaften der von Ettling bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kupfers erhaltenen Verbindung besitzt*). Derselbe schwimmt als farbloses Oel obenauf, wenn man das bei Einwirkung der Wärme auf salicylsaure Benzoësäure erhaltene Produkt mit kochender Kalilösung behandelt; dieses Oel gesteht beim Erkalten und krystallisirt aus kochendem Alkohol in Form kleiner Nadeln, die ungefähr bei 70° schmelzen, und deren Geruch dem des Geranium ähnlich ist.

0,360 Grm. dieser Nadeln gaben 1,050 Kohlensäure und 0,164 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	79,53
Wasserstoff	5,05
Sauerstoff	15,42
	100,00

Die Formel $C_{14}H_{10}O_2$ verlangt:

C_{14}	168	80,00
H_{10}	10	4,76
O_2	32	15,24
	210	100,00

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIII, p. 89.

Geschmolzenes Kali verwandelt obige Verbindung unter Wasserstoffentwicklung in benzoësaures Kali; sie repräsentirt also das eigentliche Benzoyl.

Salicylsaure Essigsäure. Salicylsaures Natron und Essigsäurechlorür wirken schon in der Kälte lebhaft auf einander ein. Das Gemisch wird anfangs flüssig, erhärtet aber nach einigen Augenblicken vollständig. Rührt man das Produkt mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron an, so löst sich Alles unter Aufbrausen. Die Lösung ist eine Folge der durch die alkalische Flüssigkeit sogleich bewirkten Zersetzung der salicylsauren Essigsäure in Salicylsäure und Essigsäure. in der That wurde aus dieser Flüssigkeit durch Salpetersäure eine krystallinische Säure niedergeschlagen, die gewaschen, mit Ammoniak neutralisirt und durch salpetersaures Silber gefällt salicylsaures Silber gab.

0,510 Grm. dieses Salzes gaben 0,222 Silber; dies entspricht 43,53 p. C. Silber. Das salicylsaure Silber enthält 44,1 p. C.

Einwirkung des Ammoniaks und des Anilins auf die einbasischen wasserfreien Säuren.

Laurent hat zuerst auf exacte Weise die Einwirkung des Ammoniaks und überhaupt der Alkalien auf wasserfreie Säuren formulirt. Er hat gezeigt, dass eine wasserfreie Säure immer 2 Atome Ammoniak absorbirt, und das Ammoniumsalz der entsprechenden Amidsäure bildet. So giebt z. B. wasserfreie Camphersäure mit trocknem Ammoniak camphaminsaures Ammoniak. Als Laurent diese Regel angab, kannte man nur die den zweibasischen Säuren entsprechenden wasserfreien Säuren; es war also von Wichtigkeit, zu prüfen, ob diese Regel auch auf die einbasischen wasserfreien Säuren anwendbar sei, da man bisher noch von keiner Säure dieser Classe eine Amidsäure erhalten hatte.

Meine Untersuchungen zeigen, dass sich der eigenthümliche Charakter der einbasischen Säuren auch in dem Verhalten der ihnen entsprechenden wasserfreien Säuren gegen die Alkaloide ausspricht. Man erhält in der That

nur neutrale Amide, wenn man Ammoniak oder Anilin auf die in dieser Abhandlung beschriebenen wasserfreien Säuren wirken lässt. Diese wasserfreien Säuren absorbiren ebenso 2 Atome Ammoniak oder Anilin, wie die von Laurent untersuchten; aber anstatt, wie diese letzteren, ein einziges Produkt zu geben, spalten sie sich und bilden Wasser und zwei Atome neutrales Amid.

Folgende Beispiele werden den Unterschied deutlicher machen:

Ein Atom wasserfreie Camphersäure plus 2 Atome Ammoniak geben 1 Atom camphaminsaures Ammoniak.

$$C_{10}H_{14}O_3 + 2NH_3 = \underbrace{C_{10}H_{17}NO_3, NH_3}_{\text{Camphaminsaures Ammoniak.}}$$

Ein Atom wasserfreie Benzoësäure plus 2 Atom Ammoniak geben 2 Atome Benzamid plus 1 Atom Wasser.

$$C_{14}H_{10}O_3 + 2NH_3 = \underbrace{2C_7H_7NO}_{\text{Benzamid.}} + H_2O$$

Dies ist ein neues charakteristisches Merkmal, um einbasische Säuren von zweibasischen zu unterscheiden.

Benzanilid. Dasselbe habe ich vor einigen Jahren aus Benzoylchlorür und Anilin erhalten; auch aus wasserfreier Benzoësäure gewinnt man es sehr leicht, wenn man sie heiss in Anilin löst. Bei dieser Reaction beobachtet man das Freiwerden des Wassers sehr gut. Man wendet einen sehr geringen Ueberschuss von Anilin an, wäscht das Produkt mit schwach durch Salzsäure angesäuertem Wasser und krystallisirt das Benzanilid durch Lösen in kochendem Alkohol um.

0,202 Grm. Benzanilid gaben 0,585 Kohlensäure und 0,1025 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

		Berechnet.
Kohlenstoff	78,98	79,19
Wasserstoff	5,63	5,58

Acetanilid. Diese Verbindung war noch nicht dargestellt; man erhält sie leicht mittelst wasserfreier Essigsäure und mittelst Essigsäurechlorür.

Das Essigsäurechlorür erhitzt sich beim Zusammenkommen mit Anilin beträchtlich; jeder Tropfen, der auf das ölige Alkali fällt, verursacht ein ähnliches Geräusch, wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Das Gemisch gerinnt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; diese wäscht man mit kaltem Wasser, um das salzsaure Anilin auszuziehen, und lässt den Rückstand durch Lösen in kochendem Wasser krystallisiren; beim Erkalten scheiden sich sehr schöne Blätter von Acetanilid aus. Wendet man zur Darstellung dieses Produkts unreines Anilin an, so sind die Krystalle in der Regel roth gefärbt; man entfärbt sie leicht, indem man sie trocknet und in kochendem Wasser wieder löst. Auf dem Filter bleibt eine geringe Menge einer braunen, öligen Masse zurück, von der die Färbung der Krystalle herrührte.

Wasserfreie Essigsäure erhitzt sich gleichfalls mit Anilin, das Produkt erstarrt beim Erkalten. Man reinigt es wie das vorige.

I. 0,306 Grm. der mit wasserfreier Essigsäure bereiteten Substanz gaben 0,800 Kohlensäure*) und 0,188 Wasser.
0,202 Grm. Substanz gaben 18,5 C. C. Stickstoff bei 12° und 754,5 Mm. Druck.

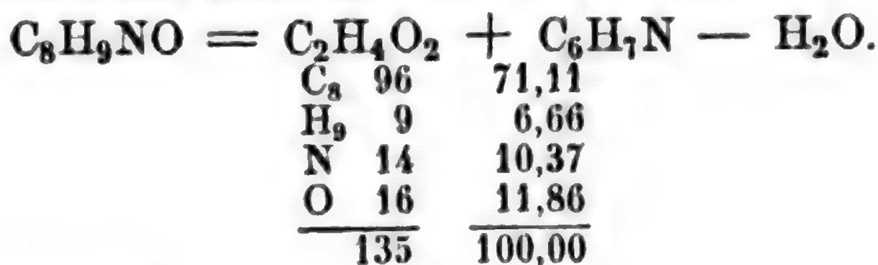
II. 0,298 Grm. der aus Essigsäurechlorür bereiteten Substanz gaben 0,7775 Kohlensäure und 0,181 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	71,29	71,15
Wasserstoff	6,81	6,74
Stickstoff	10,84	„

Die Resultate stimmen mit der Formel:

$$C_8H_9NO = C_2H_4O_2 + C_6H_7N - H_2O.$$



C_8	96	71,11
H_9	9	6,66
N	14	10,37
O	16	11,86
	135	100,00

*) Es war vergessen worden, metallisches Kupfer in die Verbrennungsröhre zu bringen, daher der geringe Ueberschuss an Kohlenstoff.

Das Acetanilid bildet farblose glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in kochendem aber wie auch in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich sind. Es schmilzt bei 112°, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Es destillirt ohne Veränderung.

Kochende Kalilösung greift es kaum an, aber beim Schmelzen mit Kali entweicht sogleich Anilin.

Butyranilid. Dieses ist ebenfalls ein neues Anilid, das man sowohl mit wasserfreier Buttersäure als auch mit Buttersäurechlorür erhält. Ich habe es aus einem Gemisch beider dargestellt. Das Anilid erhitzt sich in Berührung mit diesen Körpern und das Produkt erstarrt beim Erkalten. Versetzt man dasselbe sogleich mit durch Salzsäure angesäuertem Wasser, um das überschüssige Anilin zu entfernen, so scheidet sich ein gewöhnlich gefärbtes Oel ab, das bisweilen ein oder zwei Tage flüssig bleibt; es erstarrt jedoch, wenn man es heftig schüttelt. Krystallisirt man das Produkt durch Lösen in verdünntem kochenden Alkohol um, so erhält man es in schönen perlmutterglänzenden Tafeln.

0,205 Grm. Substanz gaben 0,553 Kohlensäure und 0,149 Wasser.

0,206 Grm. Substanz gaben 15,5 C.-C. Stickstoff bei 13° und 757 Mm. Druck.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	73,56
Wasserstoff	8,06
Stickstoff	8,80
Sauerstoff	9,58
	100,00

Die Formel $C_{10}H_{13}NO$ d. i. $C_4C_8O_2 + C_6H_7N - H_2O$ verlangt:

C_{10}	120	73,62
H_{13}	13	7,96
N	14	8,58
O	16	9,84
	163	100,00

Das Butyranilid ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 90° und destillirt unverändert.

Kochende Kalilösung verändert es nicht, beim Schmelzen mit Kali entweicht Anilin.

Valeranilid. Chiozza hat diese neue Verbindung aus Anilin und wasserfreier Valeriansäure erhalten. Sie krystallisirt in sehr schönen glänzenden rectangulären langen Blättern, die bei 115° schmelzen, in kochendem Wasser wenig in Alkohol und Aether aber leicht löslich sind. Bei einer Temperatur über 220° destillirt das Valeranilid zum grossen Theil ohne sich zu zersetzen. Wenn es sich aus der alkoholischen Lösung ausscheidet, bleibt es oft mehrere Stunden flüssig, erstarrt jedoch sogleich beim Schütteln. Gegen Kali verhält es sich wie die vorhergehenden Anilide.

Seine Formel ist $C_{11}H_{15}NO$.

Cuminamid. Man hat schon oben gesehen, dass sich wasserfreie Cuminsäure und die cuminsaure Benzoësäure unter der Einwirkung des Ammoniak in Cuminamid verwandeln.

In Folgendem findet man die analytischen Beweise für die Identität des so erhaltenen und des von Field beschriebenen Cuminamids:

0,163 Grm. Substanz gaben 0,438 Kohlensäure und 0,118 Wasser.

Dies giebt in Procenten:

Kohlenstoff	73,28	73,62
Wasserstoff	8,00	7,97

Das analysirte Cuminamid besass alle Eigenschaften der von Field beschriebenen Verbindung.

Theoretische Schlüsse.

Ich glaube durch die angegebenen Versuche die Allgemeinheit zweier innig verbundener Reactionen nachgewiesen zu haben, welche die Bildung zweier ganz verschiedener Classen von organischen Körpern veranlassen. Diese beiden durch Phosphoroxychlorür (oder Phosphorchlorür) bei Gegenwart von Salzen einbasischer Säuren bedingten Reactionen liefern je nach dem Mischungsverhältnisse bald *organische Chlorüre*, die hinsichtlich ihrer chemischen Eigenschaften den sogenannten elektro-negativen mineralischen Chlorüren, wie den Chlorüren von Bor, Silicium, Arsen etc., gleichen, bald *wasserfreie Säuren*, die mit den wasserfreien Mineralsäuren in der Eigenschaft über-

einstimmen, unter Aufnahme der Elemente von Wasser Säurehydrate zu bilden. Jeder einbasischen organischen Säure entsprechen hiernach ein Chlorür und eine wasserfreie Säure, deren Bildung eben so leicht und oft noch leichter ist, als die ihres Aethers und ihres Amids. Die rasche und reine Reaction, durch welche diese Chlorüre und wasserfreie Säuren gebildet werden, macht ihre Anwendung bei Darstellung der Aether und Amide in vielen Fällen sehr vortheilhaft.

Noch habe ich einige theoretische Beziehungen anzugeben, in welchen die in dieser Abhandlung beschriebenen Körper zu schon bekannten Verbindungen stehen.

Was zunächst die wasserfreien Säuren betrifft, so habe ich mehr als zur Genüge bewiesen, dass sie die Constitution, die man ihnen gewöhnlich zuschreibt, nicht besitzen. Anstatt sie durch Entwässerung darzustellen, erhält man sie durch doppelte Zersetzung ebenso leicht und schnell wie Chlorsilber durch Fällen einer Kochsalzlösung mit salpetersaurem Silberoxyd. Und die wasserfreien Doppelsäuren, essigsaure Benzoësäure, benzoësaure Cuminsäure, die hinsichtlich ihrer Reactionen und Bildungsweise mit den einfachen wasserfreien Säuren vollkommen übereinstimmen, kann man durchaus nicht im Sinne der dualistischen Theorie formuliren, und als Verbindungen betrachten, in welchen die eine wasserfreie Säure die Rolle der Säure die andere die Rolle der Base spielt.

Es giebt eine sehr einfache Weise diese Verbindungen zu formuliren, um die Art ihrer Entstehung deutlich zu machen. Man darf nur die Theorie der Aether auf sie anwenden, so wie dieselbe in den letzten Jahren seit Williamson's und Chancel's Entdeckungen vom Gesichtspunkte der Typentheorie aus modificirt worden ist.

Meine Versuche vernichten in der That das Privilegium, das die unter dem Namen „*Alkohole*" bekannten Verbindungen bis jetzt noch zu geniessen schienen, und das in der Eigenschaft bestand, sich mit allen Säuren zu verbinden und mit ihnen ebensoviele *Aether* zu bilden, wie ein Metalloxyd Salze mit ihnen bildet. Mit einem Alkohol und hundert Säuren konnte man hundert Aether bilden. Aus

den in dieser Abhandlung angegebenen Thatsachen geht aber hervor, dass man aus einer einbasischen, organischen Säure und hundert andern ähnlichen Säuren hundert wasserfreie Säuren darstellen kann, die hinsichtlich der Art und Weise ihrer Entstehung und Zersetzung mit den Aethern vollkommen übereinstimmen. Unter der Einwirkung der Alkalien nehmen die Aether die Elemente von Wasser auf und regeneriren den Alkohol und die Säure aus denen sie entstanden sind; ebenso nehmen die genannten wasserfreien Säuren unter gleichen Umständen die Elemente von Wasser auf und regeneriren die beiden wasserhaltigen Säuren, aus welchen die wasserfreien Säuren gebildet waren. Die Analogie ist also in dieser Beziehung vollständig, und man wird sich nicht weigern können, die wasserfreien Säuren, wie ihre Analoga, die Aether, zu formuliren.

Ich schreibe den sogenannten *rationellen* Formeln, durch welche man die molekülare Constitution chemischer Verbindung ausdrückt, überhaupt keine allzu grosse Wichtigkeit zu; denn sie sind nur Ausdrücke einer relativen Wahrheit, welche in einer mehr oder weniger vollständigen Weise eine gewisse Anzahl Umwandlungen zu einander in Beziehungen setzen. Nichtsdestoweniger halte ich derartige Formeln für sehr nützlich, denn sie üben einen sehr günstigen Einfluss auf den Fortschritt der Wissenschaft aus, insofern sie von einem allgemeinen Gesichtspunkt aus gefasst werden, und sie sich gut unter einander anknüpfen. Für die Aether sind mehrere mehr oder minder sinnreiche Theorien aufgestellt worden; gleich namhafte Chemiker haben sie vertreten oder bekämpft; allein man hann nicht sagen die Theorie von Dumas sei richtiger als die Liebig'sche; man kann nicht behaupten, die Annahme eines Doppeltkohlenwasserstoffs sei besser oder weniger gut als die Aethyltheorie. Meiner Ansicht nach sind beide Theorien richtig, insofern jede von ihrem Standpunkte aus gewisse Umwandlungen in Beziehung setzt; sie widersprechen sich nicht, nur hebt die eine besonders hervor, was die andere in den Hintergrund treten lässt; die eine betrachtet dasjenige als Hauptsache, was die

ardere als Nabensache ansieht. Man wird also weder die eine noch die andere unrichtig nennen können; der einzige Einwand, den man gegen sie hervorbringen kann, ist, dass sie nur auf *eine* Classe von Verbindungen oder Reactionen beschränkt sind, dass ihnen Allgemeinheit fehlt; an und für sich als partielle Theorien sind sie untadelhaft, aber in Beziehung auf andere Theorien, die der Amide, Radicale u. s. w., genügen sie nicht.

Ich bin weit entfernt, Ansichten zu gering zu schätzen, welche der neuern Wissenschaft den mächtigsten Impuls ertheilt haben; allein wie alle Ideen und alle Theorien dem Gesetze des Fortschritts unterworfen sind, und sich allmählich erweitern und modificiren müssen, so scheint mir der Augenblick gekommen, mit den neuen Entdeckungen die ältesten Theorien zu vereinigen, die sich auf die Aether und andere organische Gruppen beziehen. Es ist ein Entwurf, den ich versucht, und den Andere ohne Zweifel verbessern und vervollkommnen werden.

Abgesehen von den Aethern und Alkoholen zählt gegenwärtig die Chemie zu den durch gemeinsame Eigenschaften wohl charakterisirten Gruppen die Säuren, die Amide, die Alkalien, die Aldehyde, gewisse Kohlenwasserstoffe und der Acetone. Auf Verbindungen dieser Art muss ich meine Betrachtungen beschränken, da die übrigen organischen Körper noch zu wenig allgemeine Data darbieten, um hier Berücksichtigung zu finden.

Zunächst ist es nöthig, die Aufmerksamkeit auf den Begriff *„der Reihe“* zu richten, einen Begriff, welcher meiner Ansicht nach in Zukunft die Grundlage aller theoretischen Speculationen der Chemiker bilden muss. Nach den alten Ansichten sind die Körper entweder electropositiv oder electronegativ; sie treten entweder als Säure oder als Base auf. Eine solche absolute Trennung scheint mir nicht der Wahrheit gemäss; denn die Natur setzt nicht in den Körpern gewisse Eigenschaften anderen Eigenschaften entgegen, wie wir in der Sprache den sauern Eigenschaften die basischen entgegensetzen.

Der Chemiker geräth in Verlegenheit, wenn er den intermediären Körpern, wie der arsenigen Säure, oder dem

Antimonoxyd, die sowohl als Säuren, als auch als Basen auftreten können, ihre Stelle anweisen soll; und diese Verlegenheit beweist, dass zwischen den sauren und basischen Eigenschaften kein absoluter Gegensatz stattfindet; ein und derselbe Körper kann beide vereinigen, es besteht nur ein relativer Gegensatz zwischen ihnen, ein Unterschied des Mehr oder Weniger. Das was uns veranlasst, zu sagen, es bestehe zwischen zwei Körpern, wie zwischen Kali und Schwefelsäure ein Gegensatz der Eigenschaften, liegt in der beträchtlichen Entfernung der Stellungen, die diese beiden Körper *in einer und derselben Reihe* einnehmen, liegt darin, dass das Kali und die Schwefelsäure die entgegengesetzten Enden einer und derselben Reihe bilden. Der Gegensatz tritt nicht mehr hervor, wenn man, anstatt diese äussersten Schlussglieder isolirt zu betrachten, das Kali zunächst mit einem ihm näher liegendem Gliede, z. B. der Thonerde vergleicht, dieses wieder mit einem dritten, z. B. dem Antimonoxyd, dieses mit einem vierten, wie der arsenigen Säure und dieses letzte endlich mit der Schwefelsäure. Ebenso verhält es sich in der organischen Chemie. Viele Körper scheinen auf den ersten Blick nichts gemein zu haben und doch gehören sie derselben homologen Reihe an, und besitzen gleiche Constitution. Ein schlagendes Beispiel gewähren in dieser Hinsicht die Ameisensäure und die Stearinsäure; die eine ist eine kaustische Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt und einen durchdringenden Geruch besitzt, während die andere eine fettige, feste, geruchlose, in Wasser unlösliche und nicht im Geringsten kaustische Substanz ist. Gewiss scheinen diese Eigenschaften entgegengesetzt; allein man muss bedenken, dass fünfzehn Glieder zwischen die Ameisensäure und Stearinsäure treten, dass die nächste Stelle neben der Ameisensäure die Essigsäure einnimmt, welche beide Säuren früher oft verwechselt worden sind; auf die Essigsäure folgt die Propionsäure, auf diese folgen die Buttersäure, die Valeriansäure etc.; alle diese Glieder, die anfangs, wie die Ameisensäure, flüssig, flüchtig und mit Wasser mischbar sind, verlieren allmählich ihre Flüssigkeit, Flüchtigkeit und Löslichkeit in Wasser; und diese

Abnahme der Eigenschaften, die von einem Gliede zum nächstfolgenden kaum merklich ist, tritt um so deutlicher hervor, je weiter von einander entfernte Glieder man vergleicht. Wenn man nun sieht, wie sich die Eigenschaften dieser Glieder nach und nach regelmässig ändern; wenn man sieht, wie sie nach bestimmten Gesetzen abnehmen oder zunehmen, in der Weise, dass, wenn man für die Ameisensäure irgend eine dieser Eigenschaften = 1 setzt, dieselbe für die Essigsäure = 2, für die Propionsäure = 3, für die Caprinsäure = 10, für die Stearinsäure = 17 wird, u. s. w.: so muss man zugestehen, dass es nicht ein Gegensatz der Eigenschaften ist, der die Ameisensäure von der Stearinsäure trennt, sondern der weite Zwischenraum, der zwischen den Stellen liegt, welche beide Glieder in einer und derselben Reihe einnehmen. Zwischen der Ameisensäure und der Essigsäure ist die Entfernung nur = 1, zwischen der Ameisensäure und Stearinsäure ist sie = 16. Die Zeit liegt nicht mehr fern, in welcher die Wissenschaft mit derselben Präcision die Entfernung zwischen dem Kali und der Schwefelsäure wird messen können.

Die organischen Verbindungen in Reihen zu bringen, d. h. die Gesetze zu bestimmen, nach welchen sich die Eigenschaften ändern, wenn man in einem gegebenen Typus ein Element oder eine Gruppe von Elementen für andere Elemente substituirt: dies ist das Ziel des philosophischen Chemikers. Die tausend Verbindungen, die er im Laboratorium darstellt, sind für ihn ebenso viele Glieder, die ihm zur Construction von Reihen dienen. Bei dem gegenwärtigen unvollkommnen Zustande der Wissenschaft bedarf man noch vieler Glieder; allein später wird die Kenntniss gewisser Reihen die directe Untersuchung vieler anderer Glieder entbehrlich machen, und man wird die Eigenschaften derselben mit derselben Sicherheit voraussagen können, mit welcher man die Eigenschaften des Propionalkohols und des Valerianalkohols würde angeben können, wenn sie auch noch nicht dargestellt wären.

Bei dem gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft können die organischen Verbindungen auf 3 oder 4 Typen zurückgeführt werden, welche fähig sind, ähnliche Reihen,

wie die der Ameisensäure und Stearinsäure, des Kalis und der Schwefelsäure zu geben; diese Typen sind:

Wasser	H_2O
Wasserstoff	H_2
Chlorwasserstoffsäure	HCl
Ammoniak	H_3N

Indem diese Typen ihren Wasserstoff gegen gewisse Gruppen austauschen, bilden sie Säuren, Alkohole, Aether, Hydrüre, Radicale, organische Chlorüre, Acetone, Alkalien.

Die durch jeden Typus gebildete Reihe hat ihre entgegengesetzten Enden, die man die positive oder linke und die negative oder rechte Seite nennen kann. Eine organische Gruppe, welche an die Stelle des Wasserstoffs tritt, wird, wenn sie selbst auf der positiven Seite steht, Verbindungen geben, die auf derselben Seite stehen; die Gruppen: Methyl CH_3, Aethyl C_2H_5, Amyl C_5H_{11} werden zum Beispiel durch diese Substitution Alkohole geben, die dem Wasser ähnlich sind, Aldehyde oder Radicale, die dem Wasserstoff ähnlich sind, Aether, die der Chlorwasserstoffsäure ähnlich sind, Alkalien, die dem Ammoniak ähnlich sind. Die angeführten Gruppen gleichen in der That dem Kalium oder anderen sogenannten electropositiven Metallen; die Oxyde (Alkohole) und die Alkalien, welche sie bilden, verhalten sich wie Basen, so dass sie fähig sind, sich mit Säuren, die am andern Ende der Reihe stehen, zu verbinden.

Andere organische Gruppen, z. B. das Cyan CN, das Acetyl C_2H_3O das Benzoyl C_7H_5O, liefern, wenn sie in den angeführten Typen an die Stelle des Wasserstoffs treten, Verbindungen, die von den durch Wasserstoff gebildeten Verbindungen entfernter sind als die vorhergehenden, die weiter auf der rechten Seite, nach dem negativen Ende hin ihre Stellung finden. Die durch diese Gruppen gebildeten Verbindungen gleichen mehr der Schwefelsäure als dem Kali.

Folgende Tabelle wird meine Ansicht klarer machen:

	Linkes oder positives Ende.	Mittelglieder.	Rechtes oder negatives Ende.
Typus Wasser $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O$	$\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O$ Alkohol.		$\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\}O$ Essigsäure
	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$ Aether.		$\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O$ wasserfr. Essigs.
	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}$ Aethylmethyläther	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}O$ Essigäther	$\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\Big\}O$ essigs. Benzoës.
Typus Wasserstoff $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}$	$\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}$ Aethylhydrür		$\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\Big\}$ Aldehyd.
	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}$ Aethyl		$\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}$ Acetyl.
		$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_3O\end{matrix}\Big\}$ Aceton	
Typus Chlorwasserstoffsäure $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\Big\}$	$\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\Big\}$ Chlorwasserstoffäther		$\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\Big\}$ Essigsäurechlorür.
Typus Ammoniak $\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\Bigg\}N$	$\begin{matrix}C_2H_5\\H\\H\end{matrix}\Bigg\}N$ Aethylamin		$\begin{matrix}C_2H_3O\\H\\H\end{matrix}\Bigg\}N$ Acetamin.
	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{matrix}\Bigg\}N$ Diäthylamin		
	$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Bigg\}N$ Triäthylamin		

Man ersieht aus dieser Tabelle, in welcher man die Repräsentanten der bis jetzt bekannten Hauptarten findet, dass von dem Gesichtspunkte der Reihe der Typen aus, dieselbe Theorie auf die Aether, wie auf die Alkalien, auf Radicale, wie auf die Aldehyde, auf die Alkalien wie auf die Amide angewendet werden kann.

Der Typus *Wasser* bildet, wenn die Hälfte seines Wasserstoffs durch eine Kohlenwasserstoffgruppe CH_3, C_2H_5 etc. vertreten wird, einen Alkohol; wird der ganze Wasserstoff durch eine solche Gruppe ersetzt, so entsteht der entsprechende Aether.

Vertauscht derselbe Typus die Hälfte seines Wasserstoffs mit einer Gruppe, die zugleich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, so entsteht eine einbasische wasserhaltige Säure, ähnlich der Essigsäure. Werden die

beiden Atome Wasserstoff des Wassers durch dieselbe Gruppe ersetzt, so entsteht die entsprechende wasserfreie Säure. Williamson hat schon dieselbe Zusammenstellung gemacht, deren Exactheit gegenwärtig durch meine Versuche vollständig bewiesen zu sein scheint. Wenn endlich das eine Atom Wasserstoff des Wassers durch eine Kohlenwasserstoffgruppe wie Aethyl oder Methyl vertreten wird, das andere aber durch eine sauerstoffhaltige Gruppe, die der in einer einbasischen Säure enthaltenen Gruppe ähnlich ist, so entsteht der Aether der Säure.

Der Typus *Wasserstoff* kann dieselben Substitutionen als der Typus Wasser erfahren, und ebenso viele Verbindungen bilden.

Die dem Sumpfgas ähnlichen, unter dem Namen *Hydrüre* bekannten Verbindungen stehen offenbar zum Wasserstoff in demselben Verhältniss als die Alkohole zum Wasser Die Radikale Aethyl und Methyl entsprechen den Aethern dieser Alkohole. Die Aldehyde verhalten sich zum Wasserstoff wie die einbasischen Säuren zum Wasser; das Acetyl, Benzoyl und die anderen sauerstoffhaltigen Radikale sind die den wasserfreien Säuren entsprechenden Glieder; die Acetone endlich repräsentiren, wie schon Chancel angegeben hat, die Aether der Aldehyde, und sind mithin für den Wasserstoff, das, was die Aether der einbasischen Säuren für das Wasser sind.

Der Typus *Chlorwasserstoffsäure* bildet eines Theils Chlorwasserstoffätherarten, d. h. Chlorüre, die den Chlorüren von Kalium und andern elektropositiven Elementen ähnlich sind, wenn Kohlenwasserstoffgruppen substituirt werden; anderen Theiles bildet er elektronegative Chlorüre, die den einbasischen Säuren entsprechen, wie Essigsäurechlorür oder Benzoylchlorür, wenn die in den einbasischen Säuren enthaltenen Gruppen substituirt werden.

Der Typus *Ammoniak* endlich bildet Alkalien, die fähig sind, sich mit den Säuren zu verbinden oder Amide, die sich mit den Basen (Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd etc.) verbinden, jenachdem der Wasserstoff des Ammoniaks durch Gruppen, die Basen bilden (Alkohole, organische Oxyde), oder durch Gruppen, die organische Säuren

bilden, vertreten wird. Den dem Ammoniumoxydhydrat ähnlichen Körpern entsprechen am andern Ende der Reihe die Amidsäuren.

Man sieht aus dieser Uebersicht, wie sehr die allgemeine Theorie der organischen Verbindungen durch die Anwendung des Begriffs der Reihe vereinfacht wird. Man erschrickt nicht mehr über die Zahl und Verschiedenheit der Verbindungen, denn anstatt nach unzusammenhängenden Specialtheorien formulirt zu sein, zufolge deren man sie Aether, Amide, Alkalien oder Säuren nennt, werden sie zu ebenso vielen Gliedern einer Reihe, und ihre Eigenschaften können nach der Stelle, die sie in der Reihe einnehmen, im Voraus beurtheilt werden. Was übrigens ohne Zweifel zu Gunsten eines solchen Systems entscheidet, das ist die Aehnlichkeit in der Art der Bildung und Zersetzung, die sich bei allen Körpern ausspricht, welche in dem System enthalten sind. Der Versuch beweist in der That, dass die organischen Verbindungen fast immer durch doppelte Zersetzungen, wie man dieselben in der Mineralchemie beobachtet, gebildet werden. Wenn man diese Verbindungen auf eine kleine Anzahl aus der Mineralchemie entlehnter Typen (Wasserstoff, Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak), bezieht, so vereinfacht man offenbar das Studium der organischen Chemie, weil man dann nur die einfachsten Principien der Wissenschaft anzuwenden hat.

Noch ein Wort bevor ich schliesse. Ein berühmter deutscher Chemiker hat geglaubt, die organische Chemie als *die Chemie der zusammengesetzten Radikale* definiren zu können. Setzt er dabei voraus, die Mineralchemie sei die Chemie der einfachen Radikale, so stimme ich dem nicht bei. Denn viele Mineralsäuren enthalten in gleicher Weise wie die organischen zusammengesetzten Radikale. Abgesehen von den Wasserstoffsäuren des Schwefels, Selens, Tellurs, der Kieselerde, der Borsäure, den Wasserstoffsäuren des Fluor, Chlor, Brom und Jod und der phosphorigen Säure enthalten alle Säuren von Metalloiden sauerstoffhaltige Gruppen, die dem Acetyl, Benzoyl u. s. w. ähnlich sind. Die Salpetersäure und salpetersauren Salze

enthalten z. B. offenbar die Gruppe NO_2 und können auf den Typus *Wasser* bezogen werden:

Salpetersäure $\left.\begin{matrix} NO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$

Wasserfreie Salpetersäure $\left.\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O$

Salpetersaure Salze $\left.\begin{matrix} NO_2 \\ M \end{matrix}\right\} O$

Ich werde übrigens Gelegenheit haben, diese Frage, die alle Aufmerksamkeit verdient, weiter zu verfolgen.

XLIX.
Ueber das Vorkommen von Zink im Pflanzenreich.

Von

Braun.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Es ist bekannt, dass die Galmeihügel Rheinpreussens und des angrenzenden Belgiens eine eigenthümliche Flora besitzen; namentlich wird der Besucher dieser Gegenden durch ein der *Viola tricolor* verwandtes Veilchen überrascht, das seine zahlreichen, schön gelben Blüthen in ununterbrochener Folge vom Frühling bis zum späten Herbste entfaltet und in der Gegend von Aachen (bei Stollberg, Hergenrath, auf dem Altenberg u. s. w.) allgemein unter dem Namen des Galmeiveilchens, in der dortigen Volkssprache Kelmesveilchen oder Kelmesblume, bekannt ist. Lejeune hat dieses Veilchen in seiner *Revue de la Flore de Spaa* (1824, p. 49) unter dem Namen *Viola calaminaria* als eigene Art unterschieden, es aber später (im *Compendium Flor. Belg.* 1828) selbst wieder als *Viola lutea* (Smith) bezeichnet. Ebenso betrachten Koch und andere Autoren dasselbe wohl mit Recht als Abart der *Viola lutea* (Smith)

oder *grandiflora* (Huds), einer Art, die sich von *Viola tricolor* hauptsächlich durch fadenförmige unterirdische Ausläufer, durch welche sie den Winter überdauert, unterscheidet. Von *Viola lutea* der Alpen und Voralpen, so wie von der in den hohen Vogesen auf Granit und Syenitboden vorkommenden Form derselben, welche Spach *Viola* (*Mnemion*) *elegans* genannt hat, unterscheidet sich das Galmeiveilchen übrigens wenigstens im Habitus bedeutend, indem seine Stengel mehr niederliegend und am Grunde sehr vielfach verzweigt (daher *V. lutea var. multicaulis* Koch), auch die Blüthen im Allgemeinen weniger gross sind. Ich will mich übrigens auf die schwierige Frage, ob das Galmeiveilchen als eigene Art betrachtet werden kann, oder nicht, hier nicht weiter einlassen; die Veilchen aus der Gruppe der *Viola tricolor* bieten dem systematischen Botaniker, ob sie gleich in neuster Zeit ein Gegenstand vielfacher Bearbeitung geworden sind, wegen ihrer ausserordentlichen Wandelbarkeit viele Schwierigkeiten, so dass der richtige Mittelweg zwischen der Vereinigung aller unter *Viola tricolor* und der Unterscheidung sehr zahlreicher Arten, wie sie Jordan versucht hat, schwer zu finden ist.

In Gesellschaft der *Viola calaminaria* finden sich noch mehrere andere für die genannten Galmeihügel charakteristische Pflanzen, von denen ich namentlich *Alsine verna*, *Armeria vulgaris* und *Thlaspi alpestre* (*Thl. calaminare* Lejeune) anführen will, Pflanzen, die, wenn auch in jener Gegend den Galmeihügeln eigenthümlich, doch in vielen anderen Gegenden auf galmeifreiem Boden wachsen.

Die Blüthenfarbe von *Viola lutea* (*grandiflora*) der Alpen und Vogesen wechselt vom dunkelsten Violett durch mancherlei Abstufungen und Mischungen bis zum reinsten Gelb, während die Blüthen der *V. calaminaria*, wenigstens in der Gegend von Aachen, fast immer gelb sind, bald dunkler, fast bis ins Dottergelbe, bald lichter weissgelb. Nur an den Grenzen des Galmeigebietes finden sich hier und da Exemplare mit hellvioletten oder bläulichen oder gelb und bläulich gemischten Blüthen, welche von Kaltenbach in seiner Flora des Aachener Beckens als Bastarde des Galmeiveilchens und der gewöhnlichen *Viola tricolor*,

welche allerdings auf bebautem Land in der Nähe vorkommt, betrachtet werden. Merkwürdig war es mir übrigens, auch eine ächte *Viola calaminaria* mit dunkelvioletter Blüthe zu erhalten, die von meinem Bruder Max bei Blankenrode im Kreise Warburg, im östlichen Theile Westfalens, auf Galmeiboden, und zwar auch dort in Gesellschaft der *Alsine verna*, gefunden wurde.

Die am Altenberge wohnenden Bergbeamten versicherten mich, dass das Galmeiveilchen in den Gärten nicht cultivirt werden könne, ohne auszuarten und dem gemeinen dreifarbigen Veilchen ähnlich zu werden. Wahrscheinlich bezieht sich jedoch dieser vermeintliche Uebergang bloss auf eine Veränderung der Blüthenfarbe, worüber bereits eingeleitete Culturversuche im hiesigen botanischen Garten Aufschluss geben werden.

Das an den Galmeigehalt des Bodens geknüpfte Vorkommen der *Viola calaminaria*, welches so constant ist, dass selbst bergmännische Versuche auf die blosse Anzeige dieses Veilchens mit Erfolg unternommen worden sind, veranlasste mich bei meiner Anwesenheit in Aachen im Herbste vorigen Jahres Herrn Victor Monheim daselbst, der als Mineralog und Chemiker rühmlichst bekannt ist, zu einer chemischen Untersuchung dieser Pflanze, mit namentlicher Prüfung derselben auf etwaigen Zinkgehalt, aufzufordern. Herr Monheim war so freundlich, meinem Wunsche nachzukommen und theilte mir im November v. J. den nachfolgenden Bericht über eine in seinem Laboratorium und unter seiner Aufsicht von Herrn Friedrich Bellingrodt ausgeführte chemische Untersuchung des erwähnten Veilchens mit, welche ich der physik.-mathem. Classe mit den eigenen Worten des Herrn Bellingrodt vorzulegen um Erlaubniss bitte, und aus welcher sich unzweifelhaft ergiebt, dass den bisher bekannten 18 Elementen, welche in den Bau der Pflanze eingehen, das *Zink* als 19tes beizufügen ist.

„Von Herrn Victor Monheim wurde mir der Auftrag, die *Viola lutea calaminaria*, welche auf den Halden der Zinkgruben und deren Umgebung, so wie auf den Feldern

und Wiesen, die von dem Wasser der Galmeiwäschen erreicht werden, vorkommt, auf Zinkgehalt zu untersuchen.

Zu dem Zwecke wurde die theilweise noch blühende Pflanze im Monat October auf den Halden des Altenberges bei Aachen und in der nächsten Umgebung dieses bedeutenden Zinkwerkes gesammelt.

Das frische, unzerschnittene Kraut mit den Wurzeln wurde, um die adhärirenden Erdtheilchen vollständig zu entfernen, so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe, 16 bis 18 Stunden mit salzsäurehaltigem Wasser macerirt, nichts Unorganisches an die verdünnte Säure abgab. Kraut und Wurzeln wurden dann fein zerkleinert, mit Wasser und Chlorwasserstoffsäure während 12 Stunden im Dampfbade digerirt, und nachdem die Pflanzensubstanz von der Flüssigkeit getrennt, der Auszug mit chlorsaurem Kali behandelt. Aus dem entfärbten Auszug wurde nun, durch Ammoniak im Ueberschuss, Thonerde, organische Substanzen, und das Eisen theilweise gefällt.

Der in dem Filtrate durch Schwefelammonium bewirkte Niederschlag wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, und mit Ammoniak das Eisen vollständig ausgeschieden. Ein Theil der abfiltrirten Flüssigkeit wurde mit Kalilauge gekocht, wo sich Spuren von Mangan abschieden. (Der Manganniederschlag wurde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Salpeter auf Platinblech durch die grüne Färbung als solcher constatirt.)

In dem Filtrate wurde durch Schwefelwasserstoffwasser das *Zink* evident nachgewiesen.

Ein anderer Theil der von dem Eisenoxydniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wurde direct mit Schwefelammonium gefällt, der getrocknete Niederschlag im Platintiegel geglüht, mit Salpetersäure befeuchtet, wieder geglüht, das Ganze mit verdünnter Essigsäure behandelt, und aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser das *Zink* gefällt.

Aus einem andern Theile des von den äusseren Unreinigkeiten befreiten Krautes wurde der Saft abgepresst, und auch darin, nach oben angegebenen Verfahren, das *Zink* deutlich nachgewiesen."

L.

Ueber die Zusammensetzung der Asche von Kartoffelknollen.

Von

Dr. J. Moser,

Professor der Chemie und Physik an der k. k. höhern landwirthschaftlichen Lehranstalt zu Ungrisch-Altenburg.

(Im Auzuge a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. Bd. XI. III. Heft. Octbr.)

Die untersuchten zwei Sorten von gesunden Kartoffelknollen stammten aus der Lombardie.

Die Einäscherung der sorgfältig gereinigten, zerschnittenen und in Steinguttiegeln verkohlten Knollen geschah nach Dr. Strecker's Angabe in der Muffel bei möglichst niedriger Temperatur, wodurch eine wohl nicht völlig kohlenfreie Asche erzielt wurde, dagegen aber auch kein Verlust an Chloriden u. s. w. eintreten konnte. Die letzten Antheile der Kohle in der Asche liessen sich weder durch fortgesetzte Einwirkung einer sehr gelinden Rothglut in der Muffel, noch durch Anwendung stärkerer Glühhitze über der Spirituslampe entfernen; und weil in letzterem Fall immer ein auf Verluste an Chloriden und Schwefelsäure deutendes Zusammenbacken der Asche eintrat, so wurde die rückständige Kohle bei der Asche gelassen, und ihre Menge durch Zurückwägen bestimmt.

Die Asche wurde mit verdünnter Salpetersäure bei 50—60° C. über eine Stunde digerirt, und die rückständige Kohle auf einem kleinen Filtrum gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Im Filtrate wurden Chlor, Schwefelsäure und Kieselsäure auf die gewöhnliche Art abgeschieden. Zur Bestimmung der Phosphorsäure, welche in der Ueberschuss an Alkalien enthaltenden Asche nur als dreibasige Säure vorkommt, wurde der in den Laboratorien von Liebig, Fresenius u. A., derzeit bei der Analyse von Pflanzenaschen verfolgte Gang gewählt, welcher sich auf die Unlöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxydes

[$2Fe_2O_3$ $3PO_5$], so wie des oxalsauren Kalkes in Essigsäure, und auf die Löslichkeit des phosphorsauren Calcium- und Magniumoxydes in derselben Säure stützt. Es wurde desshalb das von der abgeschiedenen Kieselsäure erhaltene Filtrat erhitzt, mit Ammon fast neutralisirt und dann mit essigsaurem Ammon im Ueberschusse versetzt, um das phosphorsaure Eisenoxyd abzuscheiden. Ist die Flüssigkeit hinreichend *verdünnt* und heiss, so hat man nicht zu besorgen, dass mit dem phosphorsauren Eisenoxyde auch ein Theil der phosphorsauren alkalischen Erden sich abscheidet, was stets erfolgt, wenn die Flüssigkeit concentrirt ist. Das essigsaure Filtrat vom phosphorsauren Eisenoxyd wurde zur Abscheidung des Kalkes mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammon versetzt und der Niederschlag nach 24 Stunden filtrirt. Das Filtrat, welches noch freie Essigsäure enthalten muss, gab mit Ammon übersättigt die Magnesia sammt einem Theil der Phosphorsäure; der noch im Filtrat enthaltene Rest der Phosphorsäure wurde durch schwefelsaure Magnesialösung (die mit Chlorammonium versetzt ist), ausgefällt.

Zur Trennung der überschüssig zugesetzten schwefelsauren Magnesia von den Alkalien diente essigsaurer Baryt; die Alkalien wurden als Chloride durch Platinchlorid getrennt, und ward auch das Chlornatrium durch direkte Wägung bestimmt, so dass nur die Kohlensäure aus dem Verluste zu berechnen kam; übrigens wurden auch direkte Kohlensäurebestimmungen gemacht, deren Ergebnisse mit den berechneten gut stimmend — unter den Resultaten — folgen.

Bezüglich der rückständigen Kohle ist noch zu erwähnen, dass dieselbe, nachdem ihr Gewicht bestimmt war, sammt dem Filter eingeäschert wurde. Die geringe Menge dieser meistens lichtgrauen und sandfreien Asche wurde derjenigen Flüssigkeit zugesetzt, die behufs der Kieselsäureabscheidung eingedampft wurde.

Resultate der Analyse:

1. Gehalt an Wasser und an Trockensubstanz.

Die Knollen der Sorte Nr. I enthielten in 100 Theilen:
76,027 p. C. Wasser und
23,973 „ „ Trockensubstanz.
Die Knollen der Sorte Nr. II enthielten in 100 Theilen:
80,135 p. C. Wasser und
19,865 „ „ Trockensubstanz.

2. Aschengehalt der Knollen.

Derselbe beträgt (nach Abzug der Kohle)
bei Nr. I 1,039 p. C. der frischen oder 4,334 p. C. der trockenen Substanz.
„ „ II 1,151 „ „ „ „ oder 5,798 p. C. der trockenen Substanz

Wird von diesen Zahlen noch der Gehalt der Aschen an Kohlensäure abgerechnet, um aus der nachfolgenden Zusammenstellung (3) die Erschöpfung des Bodens an Mineralsubstanz direkt berechnen zu können, so ergiebt sich ein

Aschengehalt nach Abzug der Kohlensäure:
bei Nr. I von 0,919 p. C. der frischen oder 3,846 p. C. der trockenen Substanz
„ „ II „ 1,045 „ „ „ „ oder 5,178 p. C. der trockenen Substanz.

3. Procentische Zusammensetzung der Asche (mit Ausschluss der Kohlensäure).

In 100 Theilen Asche sind enthalten:

	bei Nr. I.	bei Nr. II.
Chlorkalium	1,098	4,110
Chlornatrium	2,914	3,085
Kaliumoxyd	66.561	63,550
Eisenoxyd	0,792	0,453
Kalk	1,592	1,803
Magnesia	3,662	4,261
Phosphorsäure	17,548	18,578
Schwefelsäure	4,559	3,920
Kieselsäure	1,345	0,237
Mangan	Spuren.	Spuren.
	100,071	99,997
Durchschnittl. Kohlensäuremenge	10,91 p. C.	10,34 p. C. der Asche.

Alle diese Zahlen sind ein Mittel von mindestens je zwei gut stimmenden Daten. Bezüglich der sub 1 und 2 angeführten ist zu erwähnen, dass die Knollen ungeachtet des weiten Transportes ganz frisch aussahen, dass also die Bestimmungen über den Wassergehalt wenigstens nahezu richtig sind.

Dem äussern Ansehen nach unterschieden sich diese Knollen nur dadurch, dass Nr. I eine etwas hellere Schale hatte; bei Nr. II zeigten sich im Innern blassrothe Ringe.

Beide Sorten gehören zu den feinschaligen Kartoffeln. Während des Winters wurden die Knollen in einem ebenerdigen etwas feuchten Locale aufbewahrt, erhielten sich daselbst ganz frisch, und hatten sämmtliche Knollen gegen Ende März reichlich Keime getrieben.

Zur Vergleichung der Resultate sind die eben angeführten Analysen mit denen von Boussingault, Way und Herapath in der nachfolgenden Tabelle I zusammengestellt. Bei der Abhängigkeit der Resultate von den Methoden der Untersuchung erschien es wichtig, die Daten der zwei letztgenannten Analytiker aufzuführen, weil sie mehrere Untersuchungen anstellten, die wenigstens unter sich vergleichbar sind oder sein sollen. Boussingault's Arbeit wurde mit aufgenommen, weil sie am häufigsten citirt und zu weitern Berechnungen benutzt wird.

Tabelle I.

Analitiker:	Boussingault.	Way.			Herapath.					Moser.	
Culturverhältnisse:	Gedüngter Boden.	Gut gedüngter Boden.	Permanente Kartoffel-Ernte.	Wechselnde Kartoffel-Ernte.	Gut gedüngter und bewässerbarer Boden.					?*)	?*)
Fortlaufende Nr. der Analysen:	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Aschengehalt der frischen	0,93	0,76	1,27	1,08	1,302	1,060	1,270	1,095	0, 88	1,039	1,151
Aschengehalt d. trockn. Subst.	3,90	?	?	?	4,818	3,630	4,358	3,464	3,975	4,334	5,798
Die Asche enth. in 100 Th.:											
Chlorkalium	6,59	8,15	—	—	—	—	—	—	—	1,098	4,110
Chlornatrium	—	2,46	4,12	2,21	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	2,45	2,914	3,085
Kali	56,50	46,97	56,03	56,79	69,68	65,82	70,59	69,98	62,11	66,561	63,550
Natron	Spuren	—	—	0,95	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	—	—
Eisenoxyd	0,58	?	?	?	Spuren	Spuren	0,043	Spuren	Spuren	0,792	0,453
Kalk	2,09	3,32	5,46	3,06	2,97	1,84	4,96	5,0	3,30	1,592	1,803
Magnesia	6,29	13,57	10,46	7,79	6,49	5,49	5,01	2,11	3,50	3,662	4,261
Phosphorsäure	13,16	11,95	15,99	18,40	17,22	20,83	14,89	14,36	20,67	17,548	18,578
Schwefelsäure	8,27	6,43	5,60	2,69	3,61	6,00	4,32	7,53	7,94	4,559	3,920
Kieselsäure	6,52	7,15	2,34	8,11	Spuren	Spuren	0,163	Spuren	Spuren	1,345	0,237
Sauerstoffmenge der Alkalien u. alkal. Erden	12,610	14,353	15,261	13,911	15,365	13,902	15,421	14,158	12,892	13,225	13,019
Verhältniss d. Phosphors. zum Sauerst. d. Alkalien und alkalischen Erden	1 : 0,96	1 : 1,20	1 : 0,95	1 : 0,76	1:0,89	1:0,67	1:1,03	1:0,98	1:0,62	1:0,75	1:0,70

*) Ohne Zweifel sind diese Knollen — nach dem Zustande der Bodencultur in der Lombardie zu schliessen — auf frisch gedüngten oder wenigstens gut bearbeiteten Aeckern gezogen worden.

Die in dieser Tabelle neben einander stehenden Zahlen zeigen auffallende Verschiedenheiten sowohl in der Aschenmenge als auch in der Qualität und Quantität der Aschenbestandtheile. Wie die vorletzte Querspalte ausweist, ist der Versuch, diese Verschiedenheiten wenigstens bezüglich der Basen in eine Uebereinstimmung zu bringen, nicht sehr günstig ausgefallen; ein Gleiches ist der Fall in Bezug auf das in der letzten Querspalte angeführte Verhältniss der Phosphorsäure zum Sauerstoff der Alkalien und alkalischen Erden.

Die Verschiedenheiten obiger Angaben in den qualitativen und quantitativen Verhältnissen von Chlorkalium, Chlornatrium und Kieselsäure finden wohl darin eine Erklärung, dass die im Boden sich entwickelnden Knollen von den leicht löslichen Chloriden der Alkalien, je nachdem diese in grösserer oder geringerer Menge vorhanden sind, auch wechselnde Mengen aufnehmen, während die Kieselsäure ebensowohl auf diese Art, sowie überdem noch als zufällige Verunreinigung in die Asche gelangen kann; es wird daher der Schluss nicht gewagt sein, dass diese Bestandtheile in der Asche der Kartoffelknollen nicht zu den *wesentlichen* gehören, ein Aehnliches dürfte vom Eisenoxyd, dessen Menge von aussen gegen innen (wie ich mich mehrfach überzeugte) beträchtlich abnimmt. Lässt man nun diese als nicht wesentlich zu betrachtenden Bestandtheile der Asche aus den in der Tabelle I. angeführten Analysen weg, und berechnet dann aus dem Reste wieder die procentische Zusammensetzung der Asche, so ergeben sich die in der Tabelle II. zusammengestellten Zahlen:

Tabelle II.

	Boussingault	Way			Herapath					Moser	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Kali	65,46	57,02	59,90	63,32	69,68	65,82	70,75	69,98	63,68	70,87	68,89
Natron	—	—	—	1,06	—	—	—	—	—	—	—
Kalk	2,42	4,04	5,84	3,41	2,97	1,84	4,97	5,0	3,39	1,69	1,96
Magnesia	7,29	16,54	11,18	8,68	6,49	5,49	5,03	2,11	3,59	3,89	4,62
Phosphorsäure	15,25	14,56	17,09	20,52	17,22	20,83	14,92	14,36	21,20	18,72	20,17
Schwefelsäure	9,58	7,84	5,99	3,00	3,61	6,00	4,33	7,53	8,14	4,85	4,26
Sauerstoffmenge der Alkalien u. alkalischen Erden	14,725	17,453	16,314	15,477	15,365	13,902	15,449	14,158	13,222	14,076	13,470

Durch diese Umrechnung werden die quantitativen Angaben der einzelnen Analytiker über das Kaliumoxyd und die Phosphorsäure bedeutend näher gerückt, während das *relative* Verhältniss des Kali zu Kalk und Magnesia, so wie das der letzteren zwei unter sich dasselbe bleibt. Die Unterschiede in der Sauerstoffmenge der Basen werden noch zufällig grösser, weil sie proportionirt mit den eliminirten Zahlen steigen; das Verhältniss der Phosphorsäure zum Sauerstoff der Basen bleibt dagegen wieder dasselbe, wie in der Tabelle I. Wenn auch diese letzte Tabelle noch beträchtliche Differenzen ausweist, so dürften die darin zusammengestellten Zahlen doch Anhaltspunkte zu quantitativen Mischungsverhältnissen geben, behufs der Ausführung von synthetischen Versuchen, die uns über die, die Aschen der Pflanzen betreffenden Fragen wohl nur allein genügenden und sichern Aufschluss geben können.

LI.

Untersuchung von Ackererden aus dem Banate.

Von

Rudolph Ritter von Hauer.

(Im Auszuge aus dem Jahrb. d. k. k. geologischen Reichsanstalt. 3. Jahrg. 1852. IV. Vierteljahr. S. 81.)

Die durch ihre ausserordentliche Ertragsfähigkeit für landwirthschaftliche Culturpflanzen aller Art, insbesondere für Cerealien und Oelfrüchte, so sehr berühmten Bodenarten des Banates haben schon lange den Wunsch nach einer wissentschaftlichen Untersuchung derselben rege gemacht. Der Verf. hat eine solche im Laboratorio der k. k. geologischen Reichsanstalt ausgeführt.

Die Erden wurden an verschiedenen weit von einander entlegenen Punkten des Banates mit grosser Sorgfalt ge-

sammelt, und waren daher wohl geeignet, ein Bild von der Bodenbeschaffenheit dieses Landstriches zu geben. Die Aufsammlung geschah in der Umgebung folgender Orte zur Zeit des Frühjahrsanbaues von ungedüngtem Boden:

Von Mitrovitz in Syrmien, Peterwardeiner Regiments-Bezirk.

Von Zombor und von Theresiopel im Bacser Comitate, wo besonders Weizen, Gerste und Mais gebaut werden.

Von Foen und von Toba, zwischen Hatzfeld und Gross-Kikinda, im Torontaler Comitate, an welch letzterem Ort besonders Reps gedeiht.

Von Lippa und von Zsebely im Temescher Bezirk.

Von jedem dieser Punkte wurden Proben von drei Erdschichten eingesendet, und zwar 1) die oberste, unter der Bearbeitung des Pfluges stehende, die Ackerkrume bis auf eine Tiefe von sechs Zoll, der gewöhnlichen Tiefe der dortigen Bearbeitung; 2) die nächst tiefere, der Untergrund bis auf eine Tiefe von zwei Fuss; 3) eine noch tiefere, bis zu fünf und sechs Fuss Tiefe. Bei allen Sorten war entsprechende Rücksicht auf die Quantität genommen (von jeder 10 bis 20 Pfund), so dass man eine ziemlich richtige Durchschnittsbeschaffenheit derselben ermitteln konnte. Sämmtliche Erdproben wurden, jede für sich, der chemischen Analyse unterzogen, wobei hauptsächlich der von Fresenius in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse angegebene Gang zur Untersuchung der Bodenarten befolgt wurde; doch habe ich mir hierbei einige Abweichungen erlaubt, namentlich in Bezug der Wasserauszüge und der Bestimmung der organischen Substanzen, die die Analyse bedeutend vereinfachen und dem Zwecke einer Bodenuntersuchung genügen dürften.

In Betreff der in Wasser löslichen Substanzen einer Ackererde unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass sie zunächst als die wichtigsten Bestandtheile derselben erscheinen, aber in den vorliegenden Analysen bin ich doch auf eine Bestimmung derselben nicht eingegangen, aus dem Grunde, weil die Quantität der in Wasser löslichen Theile sehr variabel ist, und ihre Ermittlung ungenügende Resultate liefert, denn es werden dadurch doch nicht alle

den Pflanzen zugänglichen Nahrungsstoffe nachgewiesen, indem in der Natur die Aufschliessung der Bodenbestandtheile durch Vermittlung noch anderer Agentien stattfindet, als des destillirten Wassers, so z. B. der unlöslichen kohlensauren Salze und der Silicate durch Vermittlung der Kohlensäure. Es wurden deshalb keine besondern Wasserauszüge gemacht, sondern die in Wasser löslichen Theile zugleich mit den in Säuren löslichen bestimmt.

Ebenso schien es mir genügend, eine annähernde Bestimmung der organischen Substanzen im Ganzen zu geben, ohne auf eine Detail-Untersuchung der einzelnen Humusbestandtheile, als der mannigfaltigen Humussäuren, Wachs, Harz, Kohle u. s. w. einzugehen, da einerseits der Antheil, den diese Zersetzungsprodukte an der Ernährung der Pflanzen nehmen, noch nicht gehörig festgestellt ist, andererseits aber die Humusbestandtheile in fortwährender Veränderung begriffen sind, so dass eine genaue Analyse derselben nur für einen ganz kurzen Zeitraum richtig sein kann. Die Bestimmung der organischen Bestandtheile geschah durch vorsichtiges Glühen der bei 100° C. getrockneten Erde.

Als der wichtigste Theil erschien die Bestimmung der in Säuren löslichen Bestandtheile, gleichsam der Vorrathskammer an mineralischen Nahrungsstoffen, die durch allmähliche Zersetzung der Pflanze zugeführt werden. Hierzu wurden etwa 70 bis 80 Grm. der feingepulverten Erde in Salzsäure gelöst, gekocht, vom unlöslichen Rückstande abfiltrirt und das Filtrat unter Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockne abgedampft, sodann in Wasser und etwas Salzsäure gelöst und von der ungelöst gebliebenen Kieselerde abfiltrirt. Der unlösliche Rückstand wurde mit Schwefelsäure gekocht, welche aber gewöhnlich nur noch etwas Kieselerde auflöste.

Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit den Waschwassern gemischt, dann abgewogen und in zwei Theile getheilt, A und B.

A) wurde mit Salmiak, dann mit Ammoniak versetzt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag wurde nach dem Waschen in Salzsäure gelöst, dann mit Aetzkali wieder

gefällt, eine Stunde lang gekocht und die Thonerdelösung von dem ungelöst gebliebenen Eisenoxyd heiss abfiltrirt und gewaschen. Das Filtrat wurde dann mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak und Schwefelammonium die Thonerde gefällt. Eben so wurde der Eisen-Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt.

Im Filtrat vom Eisen- und Thonerde-Niederschlag wurde die Kalkerde durch oxalsaures Ammoniak und in der davon abfiltrirten Flüssigkeit die Magnesia mit phosphorsaurem Natron bestimmt.

B) diente zur Bestimmung der Alkalien. Nach Ausfällung der übrigen Basen, mit Ausnahme der Magnesia, wurde die Lösung zur Trockne verdampft und bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze geglüht; der Rückstand in Wasser aufgenommen, die Magnesia durch Zusatz von Aetzbaryt niedergeschlagen und filtrirt. Im Filtrat wurde der überschüssige Baryt durch kohlensaures Ammoniak entfernt; die Flüssigkeit sodann mit etwas Salzsäure versetzt und abermals abgedampft und geglüht. Die geglühte Masse wurde gewogen und gab die Gesammtmenge der an Chlor gebundenen fixen Alkalien; sie wurde dann in Salzsäure und Weingeist gelöst und mit Platinchlorid das Kali bestimmt. Als Controlbestimmung wurde hierbei mehrmals die von Dr. List*) vorgeschlagene Methode zur indirekten Bestimmung von Kali und Natron neben Magnesia angewendet, und hierbei ziemlich übereinstimmende Resultate erhalten, aus denen das Mittel gezogen wurde.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah mittelst des von Fresenius angegebenen Apparates. Die Bestimmung wurde gewöhnlich zwei Mal gemacht, und daraus das Mittel gezogen.

Besondere Quantitäten von je etwa 10 Grm. dienten zur Bestimmung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum und des Chlors mittelst salpetersaurem Silberoxyd; endlich eine Quantität von etwa 30 Grm. zur Bestimmung der

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 117.

Phosphorsäure. Diese geschah mit molybdänsaurem Ammoniak nach der von Sonnenschein*) angegebenen Methode. Da der Phosphorsäure-Niederschlag sich bei grösserer Menge von Phosphorsäure wieder löst, und das molybdänsaure Ammoniak wirklich nur sehr geringe Mengen niederschlägt, so gebrauchte ich die Vorsicht, die zu prüfende Lösung abzuwägen und zu einer beträchtlichen Menge des mit Salzsäure sauer gemachten Reagens so lange unter Erwärmen von ihr zuzusetzen, bis ein deutlicher Niederschlag entstand, der dann auf die verbrauchte Menge der Flüssigkeit, und von dieser auf die Gesammtmenge berechnet wurde.

Zur genaueren Prüfung der in Säuren unlöslichen Rückstände wurden diese bei einigen Bodenarten mit kohlensaurem Natron geschmolzen, und hauptsächlich auf Phosphorsäure und Alkalien untersucht, welche Bestandtheile jedoch nicht in bedeutend grösserer Menge als in dem löslichen Antheile des Bodens auftreten; Kali wurde nirgends über 2, Natron nicht über 1,2 p. C. und Phosphorsäure nicht über 0,4 p. C. gefunden; die Kieselerde beträgt zwischen 56 und 78 p. C., das Uebrige ist Thonerde, Eisenoxyd und Kalkerde.

Neben der chemischen Analyse wurde ferner besondere Rücksicht auf die Ausmittlung der physikalischen Eigenschaften der Erdarten genommen, deren grosser Einfluss auf das Wachsthum und Gedeihen der Pflanzen immer mehr anerkannt wird, wie z. B. aus den vortrefflichen Werken von Wolff**) und Fraas***) zu ersehen ist. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften, als specifisches Gewicht, absolutes Gewicht im nassen und trocknen Zustande, die Fähigkeit, eine grössere oder geringere Quantität Wasser in sich aufzunehmen, gewöhnlich mit dem Namen der wasserfassenden Kraft bezeichnet, ferner die Quantität des an die lufttrockne Erde gebundenen Wassers

*) Dies. Journ. Bd. LIII, S. 342.

**) Die naturgesetzlichen Grundlagen des Ackerbaues, I. Band, S. 276 u. a. a. O.

***) Geschichte der Landwirthschaft, IV, S. 198.

(hygroskopischen Wassers), wurden nebst den übrigen Eigenschaften, die sich nicht in Zahlen ausdrücken lassen, grösstentheils nach den von Schübler angegebenen Methoden ermittelt.

Was das äussere Ansehen der Erden betrifft, so ist die Farbe derselben bei den obersten Schichten eine ziemlich verschiedene; je nach der Menge der organischen Bestandtheile erscheint sie mehr oder weniger dunkelgrau und braun, einige werden nach dem Befeuchten mit Wasser fast ganz schwarz, wie z. B. die von Toba, Zombor und Theresiopel. Die dunkle Farbe hält oft bis weit in den Untergrund an, und selbst bei 5 und 6 Fuss Tiefe findet man oft noch zahlreiche feine Wurzelfasern. Fast alle Erden fühlen sich etwas rauh an, wenn man sie zwischen den Fingern reibt; der Sand besitzt aber eine solche Feinheit, dass selbst mit der Loupe eine Unterscheidung der einzelnen Körner kaum möglich ist. Grössere Steine fehlen durchaus; nur in der Ebene zwischen Gross-Kikinda und Temesvár zeigen sich erratische Findlinge von Gneiss, oft bis in ziemliche Tiefen, über deren ursprünglichen Fundort aber noch keine Untersuchungen vorliegen. Dagegen kommen hie und da in den tieferen Lagen kleine Concretionen von kohlensaurem Kalk vor, und in den untersten Schichten von Toba und Tombor finden sich zahlreiche kleine Süsswasserschnecken.

Die Consistenz ist bei den meisten eine nicht sehr bedeutende, die Schollen sind gewöhnlich leicht zerdrückbar, zerfallen sehr leicht im Wasser und setzen sich darin schnell zu Boden, wobei die gröberen Gemengtheile ein blättriges, lettenartiges Ansehen annehmen. Die tieferen Schichten sind gewöhnlich bündiger, Thon oder Kalk herrscht vor, ihre Farbe geht daher mehr ins lichtgraue, gelbliche und blaue, oft sind sie roth gefleckt von Eisenoxyd. Bei einigen finden sich grössere Knollen von sehr fettem blauen Thon.

Werden die Erden mit Wasser begossen, so nehmen sie dies unter Zischen auf; sie zeigen dann deutlichen Thongeruch und bekommen beim Trocknen Sprünge.

Eine merkwürdige Eigenschaft ist die, dass sich Thon und Sand in den unlöslichen Rückständen durch Schlämmen nicht trennen lassen. Trotz sorgfältig angestellter und wiederholter Versuche mittelst des Schulze'schen Schlämm-Apparates konnte es nicht gelingen, eine Trennung dieser beiden Bestandtheile zu Stande zu bringen, und es konnten höchstens gröbere und feinere Gemengtheile geschieden werden. Diese Erscheinung ist um so auffallender, da auch einige von den, wegen ihrer hohen Fruchtbarkeit berühmten sogenannten Schwarzerden (Tscherno-sem) des südlichen Russlands, die von Prof. Schmidt*) untersucht wurden, ein ganz ähnliches Verhalten zeigen. Unter dem Mikroskope lassen sich in diesen Rückständen fast nur kleine Quarzkörner mit wenigen Glimmer- und Feldspaththeilchen unterscheiden, und doch ist der äussere Charakter der Bodenarten mehr übereinstimmend mit Thon- und Lehmboden, als mit Sandboden. Bloss die Erden von Foen machen hievon eine Ausnahme, da diese eine bedeutend grössere Menge von Glimmertheilchen enthalten.

Im Folgenden sind nun die gefundenen Zahlen-Resultate näher auseinander gesetzt; die in Zahlen angegebenen physikalischen Eigenschaften beziehen sich auf den Obergrund, sonst ist mit A der Obergrund, mit B der Untergrund, mit C die unterste Schichte bezeichnet. Die Alkalien bei B sind an Chlor gebunden berechnet.

1. Mitrovitz in Syrmien, Peterwardeiner Regiments-Bezirk.

Sandiger Lehm, gleichförmig und tiefgründig, gelbbraun, die unterste Lage ein gelblicher Kalkmergel.

Specifisches Gewicht = 2,51.
Gewicht eines Kubikfusses trocken 69 Pfund.
„ „ „ nass 81 „
Wasserfassende Kraft = 64,3 p. C.

*) Dies. Journ. Bd. XLIX, S. 128.

	A.	B.	C.
Hygroskopisches Wasser	3,87 p.C.	3,11 p.C.	2,82 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde sind enthalten:			
Organische Bestandtheile	4,84	3,93	2,30
Kohlensäure	0,83	1,76	11,78
Kieselsäure	0,92	0,83	0,74
Phosphorsäure	0,04	Spur	Spur
Chlor	Spur	—	—
Eisenoxyd	8,10	14,30	7,11
Thonerde	4,02		2,60
Kalkerde	1,85	3,53	14,43
Magnesia	0,04	0,05	0,08
Kali	0,19	0,14	0,11
Natron	0,24		0,09
Unlöslicher Rückstand	79,44	74,51	59,67
	100,51	99,05	98,91

II. Maria-Theresiopel, Bacser Comitat.

Kräftiger humoser Thonboden, sehr gleichförmig und tiefgründig, Farbe dunkelgrau und braun.

Specifisches Gewicht = 2,16.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 67 Pfund.

" " " nass 94 "

Wasserfassende Kraft = 59,1 p. C.

	A.	B.	C.
Hygroskopisches Wasser	3,50 p.C.	2,93 p.C.	2,98 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde sind enthalten:			
Organische Bestandtheile	8,91	5,53	3,73
Kohlensäure	2,85	5,42	6,86
Kieselsäure	0,21	0,55	0,32
Phosphorsäure	0,13	0,13	0,14
Schwefelsäure	0,36	0,13	0,09
Chlor	0,04	Spur	Spur
Eisenoxyd	3,88	7,93	7,00
Thonerde	2,16		1,91
Kalkerde	3,07	7,25	8,30
Magnesia	Spur	Spur	—
Kali	0,16	0,09	0,03
Natron	0,17		0,04
Unlöslicher Rückstand	76,36	72,10	71,03
	98,30	99,13	99,45

III. Zombor, Bacser Comitat.

Humoser, sandiger Lehmboden, gleichförmig und tiefgründig, die Unterlage thonig und kalkig, Farbe dunkelgrau.

Specifisches Gewicht = 2,13.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 58 Pfund.

" " " nass 86 "

Wasserfassende Kraft = 58 p. C.

	A.	B.	C.
Hygroskopisches Wasser	3,21 p.C.	2,59 p.C.	1,82 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde sind enthalten:

	A.	B.	C.
Organische Bestandtheile	7,39	4,55	2,81
Kohlensäure	4,02	6,79	9,97
Kieselsäure	0,72	1,14	0,50
Phosphorsäure	0,23	0,14	0,07
Schwefelsäure	0,04	0,08	0,06
Chlor	0,13	Spur	—
Eisenoxyd	5,35	7,74	5,95
Thonerde	1,45		0,98
Kalkerde	5,56	8,94	14,28
Magnesia	0,17	0,14	0,59
Kali	0,10	0,59	0,06
Natron	0,07		Spur
Unlöslicher Rückstand	73,27	69,09	63,77
	98,50	99,20	99,58

IV. Toba, Torontaler Comitat.

Humoser Lehmboden von fast schwarzer Farbe, der Untergrund ist ein gelblich-grauer Mergel von vorwaltend thoniger Beschaffenheit.

Specifisches Gewicht = 1,79.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 62 Pfund.

" " " nass 84 "

Wasserfassende Kraft = 68,2 p. C.

	A.	B.	C.
Hygroskopisches Wasser	5,23 p.C.	2,92 p.C.	3,83 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde sind enthalten:

	A.	B.	C.
Organische Bestandtheile	9,55	2,03	1,85
Kohlensäure	0,39	9,13	6,48
Kieselsäure	0,17	0,25	0,27
Phosphorsäure	0,07	0,08	0,14
Schwefelsäure	0,04	0,06	0,39
Eisenoxyd	5,23	10,29	5,84
Thonerde	2,82		1,85
Kalkerde	1,81	10,67	8,60
Magnesia	0,07	0,03	0,36
Kali	0,22	1,05	0,23
Natron	0,41		Spur
Unlöslicher Rückstand	79,72	65,91	72,67
	100,20	99,50	98,68

V. Foen, Torontaler Comitat.

Humoser Thonboden, fast schwarz, gleichförmig und tiefgründig, die Unterlage ein sandiger Mergel von graublauer und gelblicher Farbe.

Specifisches Gewicht = 2,18.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 61 Pfund.

" " " nass 81 "

Wasserfassende Kraft = 64,9 p. C.

	A.	B.	C.
Hygroskopisches Wasser	5,26 p.C.	4,19 p.C.	2,55 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde sind enthalten:

	A.	B.	C.
Organische Bestandtheile	7,42	4,50	3,29
Kohlensäure	0,34	0,41	3,49
Kieselsäure	0,35	0,21	1,00
Phosphorsäure	0,03	Spur	Spur
Chlor	Spur	Spur	—
Eisenoxyd	2,95	6,96	3,71
Thonerde	3,14		0,65
Kalkerde	0,63	0,45	5,89
Magnesia	0,52	0,69	1,72
Kali	0,20	0,37	0,07
Natron	0,11		0,04
Unlöslicher Rückstand	83,57	86,02	78,48
	99,26	100,51	98,34

VI. Zsebely, Temescher Bezirk.

Humoser Thonboden, tiefgründig und gleichförmig dunkelgrau, die unterste Schichte ein gelblicher, fester, thoniger Boden.

Specifisches Gewicht = 2,27.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 71 Pfund.

" " " nass 83 "

Wasserfassende Kraft 60,6 p. C.

	A.	B.	C.
Hygroskopisches Wasser	3,92 p.C.	2,75 p.C.	2,74 p.C.

In 100 Th. wasserfr. Erde:	A.	B.	C.
Organische Bestandtheile	8,62	6.03	3,61
Kohlensäure	0,38	0,48	3,06
Kieselsäure	0,55	0,45	0,81
Phosphorsäure	Spur	Spur	Spur
Schwefelsäure	Spur	Spur	Spur
Eisenoxyd	2,82	5,98	4.69
Thonerde	1,18		1,91
Kalkerde	0,40	0,54	5,24
Magnesia	0,03	0,12	0,09
Kali	0.09	0,22	0,18
Natron	0,15		0.16
Unlöslicher Rückstand	84,40	85,11	78,65
	98,62	98,93	98,40

VII. Lippa, Temescher Bezirk.

Sandiger Lehmboden, sehr gleichförmig, gelblichbraun, gegen die Tiefe zu in ungleichförmigen Thon und Letten übergehend.

Specifisches Gewicht = 2,14.

Gewicht eines Kubikfusses trocken 61 Pfund.

„ „ „ nass 72 „

Wasserfassende Kraft 46,1 p. C.

	A.	B.	C.
Hygroskopisches Wasser	3,00 p.C.	4,57 p.C.	4,28 p.C.

In 100 Th. wasserfreier Erde sind enthalten:			
Organische Bestandtheile	4,83	3,55	3,29
Kohlensäure	Spur	Spur	0,17
Kieselsänre	0,27	0,59	0,14
Phosphorsäure	0,04	0,03	—
Chlor	Spur	—	—
Eisenoxyd	3,75	8,77	4,75
Thonerde	0,73		3,60
Kalkerde	0,18	0,07	0,16
Magnesia	0,10	0,06	0,04
Kali	0,05	0,11	0,08
Natron	0,03		0,06
Unlöslicher Rückstand	89,23	86,23	86,61
	99,21	99,41	98,90

Ausser den in den vorstehenden Analysen angeführten Bestandtheilen finden sich zuweilen auch noch Spuren von Eisenoxydul, das aber seiner geringen Menge wegen von keiner Bedeutung ist, und daher nicht besonders bestimmt wurde. Eben so ist Mangan nur in Spuren vorhanden. Stickstoff liess sich gewöhnlich in den oberen Schichten nachweisen, indem befeuchtetes rothes Lakmuspapier, beim Glühen der Erde darüber gehalten, schwach gebläut wurde.

Betrachtet man die angeführten Analysen etwas näher, so ergiebt sich, vielleicht mit Ausnahme der grossen Menge an organischen Bestandtheilen, keine besondere Veranlassung, die hohe Ertragsfähigkeit der Bodenarten auf ihre chemische Zusammensetzung allein zu gründen; es sind zwar alle zur Constitution eines fruchtbaren Ackerbodens erforderlichen Bestandtheile vorhanden, allein eben jene Bestandtheile, denen man eine besonders günstige Wirkung auf die Vegetation zuzuschreiben pflegt, nämlich Kali, Natron und Phosphorsäure, treten nicht in dem Maasse auf, wie z. B. in den Schwarzerden von Russland, worin die Analysen von Prof. Petzholdt*) an fixen Alkalien bis zu 17 p. C. und an Phosphorsäure bis zu 3 p. C. (auf 100 Theile der in Salzsäure löslichen Substanzen berechnet) nachweisen. Die geringe Menge an den genannten Substanzen darf jedoch nicht befremden; wenn auch in der procentischen Zusammensetzung ihre Quantität nicht bedeutend erscheint, so ist doch der Boden hinreichend versehen, um noch für eine lange Reihe von Jahren die Pflanzen damit zu versorgen; denn gesetzt, es wäre durchschnittlich nur 0,01 p. C. Phosphorsäure vorhanden, so würde dies bei einer Tiefe der den Wurzeln zugänglichen Erdschichte von nur einem Fuss, doch noch für ein Joch 1700 Pfund Phosphorsäure betragen; da aber nach den Zusammenstellungen von Fresenius**) durch eine mittlere Weizenernte dem Boden etwa 20 Pfund Phosphorsäure auf ein Joch entzogen werden, so würde die vorhandene Quantität noch für 85 Ernten ausreichen.

Ferner ist es durchaus nicht festgestellt, dass die Pflanzen auf einem alkalienreichen Boden mehr Alkalien aufnehmen, als auf einem solchen, der diese Bestandtheile in geringerer Menge enthält. Die in dieser Beziehung in neuerer Zeit gemachten Versuche sprechen alle dagegen, insbesondere geht aus den von Daubeny***) im botani-

*) Dies. Journ. Bd. LI, 1.

**) Lehrbuch der Chemie für Landwirthe u. s. w. S. 288.

***) *Quart. Journ. of the Chem. Soc. V, 9* und dies. Journ. Bd. 66. Seite 236.

schen Garten zu Oxford angestellten Versuchen mit Gerste, die er auf verschiedenen künstlich zubereiteten Bodenarten erzog, hervor, dass die Aschenzusammensetzung der Pflanzen eine ziemlich constante sei, und ein Uebermass dieses oder jenes Nahrungsstoffes nicht assimilirt werde. Ist einmal die entsprechende Quantität an Nahrungsstoffen vorhanden, so kommt es weiter nur auf die Form an, in der sie den Pflanzen geboten werden.

Es scheinen demnach, abgesehen von den vortheilhaften Einflüssen des Klimas und der Lage, hauptsächlich die besonders günstigen physikalischen Eigenschaften die Güte unserer vorliegenden Bodenarten zu bedingen. Die grosse Menge an organischen Substanzen, deren Hauptwirkung doch auch nur eine mechanische ist, und die dadurch bedingte grössere Erwärmungsfähigkeit des Bodens, der hohe Grad von Gleichförmigkeit bis tief in den steinlosen Untergrund, der den Pflanzen gestattet, ihre Wurzeln ohne Hinderniss in beträchtliche Tiefen zu senden, woraus wieder eine grössere Aufnahmsfähigkeit für die mineralischen Bestandtheile hervorgeht, und das günstige Verhalten bezüglich der Wasseraufnahme, dürften als Hauptfactoren der Fruchtbarkeit dieser Bodenarten anzusehen sein.

LII.
Ueber den Gluten des Weizens.

Von
E. Millon.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 12.)

In den Jahren 1848 und 1849 habe ich durch die Untersuchung mehrerer in der Umgegend von Lille erbauter Weizensorten nachgewiesen, dass das Mehl derselben hinsichtlich des Glutengehaltes grossen Schwankungen unterworfen ist. Die Weizensorten waren alle von bestem

Ansehen, sie waren von sorgfältigen Landwirthen geerntet und aufbewahrt worden, und ich hatte über ihren Ursprung vollständigen Nachweis. Sie wurden im Laboratorium gemahlen; das Mehl kam fast sogleich zur Untersuchung und über den Ursprung des Produkts war ein Zweifel unmöglich.

Unter den an Gluten armen Sorten erwähne ich zuerst eine rothe englische, welche nicht mehr als 6 p. C. trocknen Glutens lieferte. Der Gluten sammelte sich mit einiger Schwierigkeit, allein die Resultate der Bestimmung gaben durchgängig Zahlen zwischen 5,7 und 6,3 p. C. Der Stickstoffgehalt war nicht in gleichem Verhältniss verringert; er entsprach 10,3 p. C. Gluten oder richtiger eiweissartigem Stoff.

Eine andere Probe rothen englischen Weizens, die ich vergleichsweise analysirte, hatte normalen Glutengehalt, und es war mir damals unmöglich, einen Unterschied zwischen der 6 p. C. und der 10 p. C. Gluten enthaltenden Sorte anzugeben.

Im Jahre 1852 erhielt ich von Roy (*inspecteur de colonisation*) einige Proben, welche das Hauptprodukt algierischer Cultur repräsentirten. Eine dieser zu Guyotville erbauten Proben zeichnete sich durch die Grösse des Korns aus und war ein zarter Weizen von der besten Sorte. Es gelang mir nicht, Gluten aus dem Mehle auszuziehen, denn obgleich ich die Operation wiederholt mit grösster Vorsicht ausführte, erhielt ich doch immer nur einen brüchigen Teig, welcher auf dem feinsten Siebe mit einem möglichst dünnen Wasserstrahl behandelt, anstatt des Glutens eine trockne zerreibliche Substanz hinterliess. Diese vom Gluten dem Ansehen nach so verschiedene Substanz betrug 4,8 p. C. vom Mehl. Der Stickstoffgehalt des Weizens war ziemlich stark und entsprach 11,5 p. C. Gluten oder vielmehr eiweissartiger Substanz.

Zur Bestimmung der verschiedenen in dem Weizen enthaltenen Bestandtheile war alles Material verwendet worden, und ich konnte mir kein neues verschaffen, bis ich zur Ernte 1853 wieder eine bedeutende Quantität

(Probe No. 1.) desselben zu Guyotville erbauten Weizens erhielt, der übrigens auf dem Markte sehr gesucht war.

Ich besitze gegenwärtig fast 10 Kilogrm. Die Prüfung auf Gluten gab ein dem früheren gleiches Resultat, ich erhielt 3,5 p. C. derselben zerreiblichen Substanz.

Bei genauerer Prüfung der Körner fand ich endlich, dass dieselben, obgleich sie auf den ersten Anblick völlig gleichartig schienen, zwei verschiedene Varietäten enthielten. Es fand sich unter ihnen eine Anzahl Körner (Probe No. 2.), welche zwar von gleicher Form wie die übrigen, aber auf der Oberfläche glasirt waren und einen fast hornartigen Bruch hatten. Ich sammelte dieselben für sich und bestimmte ihren Glutengehalt, was sehr leicht geschah; er betrug 11,8 p. C. vom Mehl.

Ich sammelte auch die anderen weisseren, im Innern mehligeren Körner; ihr Mehl gab keine Spur Gluten.

Dieser Weizen bestand also aus einer sehr kleinen Menge sehr glutenreicher und einer sehr grossen Menge vollkommen glutenfreier Körner.

Diese bedeutende Verschiedenheit hinsichtlich des Stickstoffgehalts ist mit einer solchen Aehnlichkeit der Form verbunden, dass alle Körner, die glutenreichen wie die glutenfreien, wie aus einer Form gegossen erscheinen. Oft findet man sogar an einem Korne die eine Hälfte hornartig, die andere dagegen nicht hornartig, also die eine reich, die andere arm an Gluten.

Ich kam nun auf die Idee, dass diese Beschaffenheit des Weizens von Guyotville vielleicht bei allen weichen Weizen sich finde, und untersuchte daher einen weichen Weizen von Algier (Probe No. 3.), der jedoch seiner Natur nach dem Weizen von Guyotville ganz entgegensetzt war und fast nur aus glasirten Körnern bestand; von diesen suchte ich die weniger glasirten und weniger hornartigen aus, die im Innern ziemlich mehlig waren (Probe No. 4.) und bestimmte den Glutengehalt beider Proben.

Die Probe No. 3. gab 14,9 p. C. Gluten.
„ „ No. 4. „ 9,5 „ „

Derselben Untersuchung wurde eine Sorte (*tuzelle*) von Aix unterworfen, deren ganze Masse glasirt war; sie ent-

hielt 13,5 p. C. Gluten; die nicht hornartigen und halb mehligen Körner, die ausgesucht worden waren, enthielten nur 10,3 p. C.

Die zuerst erwähnte rothe englische Sorte, die in der Umgegend von Lille erbaut war, musste eine grosse Menge mehliger, glutenfreier Körner enthalten; es verhielt sich ohne Zweifel eben so mit den andern von mir untersuchten nordischen Weizensorten, deren Glutengehalt 8 p. C. nicht überstieg.

Der Weizen von Guytoville, der zwei Jahre hintereinander in einer durch ihren Getreidebau berühmten Gegend erbaut war, liess keinen Zweifel über die fortdauernde Existenz glutenfreien Weizens mehr übrig. Die Abnahme des Glutengehaltes in den Weizenarten von verschiedenem Ursprung scheint mir auch eine nothwendige Folge der angeführten Thatsachen. Diese Weizensorten liefern nothwendig Mehlsorten von entsprechender Qualität. Es kann sich daher treffen, dass das frischeste und beste Mehl in Fällen, die ich als Ausnahmen betrachten will, die aber vielleicht ziemlich häufig vorkommen, nicht mehr als 7, 8 oder 9 p. C. Gluten enthält. Dies ist für die Untersuchung von der grössten Wichtigkeit. Ich habe einen sehr gewissenhaft erstatteten Bericht in Sachen einer Beschlagnahme von Mehl unter den Händen gehabt. Bei genauer Erwägung sowohl des Berichts als auch anderwärts eingezogener Erkundigungen glaube ich annehmen zu müssen, dass das geringe Deficit an Gluten, welches durch die Sachverständigen constatirt war, in der Natur des Weizens selbst lag. Nichtsdestoweniger wurde auf eine starke Geldstrafe, Confiscation des Mehls und Gefängnissstrafe der Verkäufer erkannt.

Diese Unterscheidung in glutenarmen und glutenreichen Weizen gewährt noch insofern einen Vortheil, als letzteres einen Zusatz von Maismehl, Kartoffelmehl und vielleicht noch anderen ähnlichen Substanzen besser verträgt. Die Brodbereitung geht mit einem Gemisch, das letztere Substanzen in bedeutender Menge enthält, leicht vor sich, sobald das Weizenmehl reich an Gluten ist. In-

sofern hat der harte Weizen, in welchem aller Stickstoff durch kräftigen Gluten repräsentirt ist, den Vorzug vor allen weichen Weizensorten.

Noch muss ich hinzufügen, dass der Gluten nicht unentbehrlich zur Brodbereitung ist. Ich habe Brod aus Mehl von glutenfreiem Weizen aus Guyotville dargestellt. Der Teig knetet sich schwerer, ist kurz und geht weniger gut, allein doch noch ziemlich regelmässig. Dieses Brod hat beim Kauen etwas Eigenthümliches; es haftet wie sehr trocknes und altbacknes Brod am Gaumen. Es scheint, als ob der Gluten unabhängig von seinen übrigen Eigenschaften dazu beitrüge, den Bissen gleitend zu machen.

LIII.
Ueber die Zusammensetzung des Weizens.

Von

E. Millon.

(Compt. rend. XXXVII, p. 85.)

Bei meinem dreijährigen Aufenthalt in Lille und unter der gütigen Mitwirkung der vorzüglichsten Landwirthe dieser Stadt und ihrer Umgebung konnte ich mit Leichtigkeit die Hauptvarietäten des Weizens analysiren, den man in der Umgegend erbaut. Nirgends vielleicht ist diese Cultur der Gegenstand interessanterer und erfolgreicherer Beobachtungen gewesen. Aufgeklärte Besitzer verwenden daselbst die grösste Sorgfalt auf die Wahl und Erneuerung ihrer Samen; sie ziehen Boden, Dünger, Fruchtwechsel, Erträgnisse mit in Rechnung; und Mehrere von ihnen haben über diesen wichtigen Gegenstand Arbeiten veröffentlicht, die wohl verdienen, in der allgemeinen Geschichte des Weizens eine Stelle einzunehmen. An sie habe ich mich gewendet, um die Proben, die ich analysirt habe, zu erhalten.

Die ersten Resultate wichen zu wenig von den allgemeinen Angaben Peligot's ab, als dass ich es für nothwendig oder auch nur für nützlich hätte halten können, sie zu veröffentlichen; und vielleicht würde ich mich nie dazu entschlossen haben, hätte ich nicht während eines ziemlich langen Aufenthalts in Algier neue Beobachtungen über diesen Gegenstand gemacht. Der Contrast der beiden Culturen und Klimata, der natürliche Gegensatz der Produkte und einige neue Beobachtungen, welche sich aus der Vergleichung ergeben, haben mein Interesse so erhöht, dass ich die vollständige Tabelle der bei meinen Analysen erhaltenen Zahlen veröffentliche; und wie vielfältig sie auch scheinen mögen, so halte ich sie doch noch nicht für hinreichend. Ich habe die feste Absicht eine noch grössere Zahl von Analysen auszuführen, um gewisse Gesichtspunkte über die Natur und die Art der Weizen fest zu stellen, und dann bestimmte Schlüsse ziehen zu können. Gegenwärtig kann ich nur Vermuthungen aussprechen, die noch zahlreichere und erfolgreichere Versuche verlangen.

Die analytischen Methoden, die ich anwendete sind meistens dieselben, deren ich mich schon früher bei ähnlichen Arbeiten zur Bestimmung des Wassers, der Salze, des Fettes, der Holzfaser und des Stickstoffs bedient habe. Sollten einige derselben unvollkommen erscheinen, so muss man bedenken, dass sie nur zur Vergleichung dienende Zahlwerthe liefern sollen; und indem man die Unterschiede durch eine Zahl ausdrückt, wird die Vergleichung erleichtert. Wenn es nun gefährlich ist, diese Ziffern so zu betrachten, als ob sie absolute Wahrheit ausdrückten, so ist doch nicht minder gefährlich die angewendete Methode fallen zu lassen, und eine andere anzuwenden, die ebenfalls mangelhaft und oft noch mangelhafter ist als die erste. Bei den Untersuchungen eines so variirenden Naturprodukts, wie der Weizen ist, kommt es besonders auf den Zusammenhang, die grosse Anzahl der Versuche und auf Aehnlichkeit der Operationen an. In jedem Falle darf man, wenn irgend ein neuer Gang der Analyse die Arbeit vereinfacht, abkürzt oder genauer macht, denselben nur nach

vorhergegangener hinreichender Vergleichung mit dem alten Wege befolgen.

Die Bestimmung des Glutens hat mir, zusammengestellt mit der Bestimmung des Stickstoffs, vorzügliche Anzeichen von der innern Natur der Weizensorten gegeben; ich habe auch schon interessante Beziehungen zwischen dem Gewicht des feuchten und des trockenen Glutens gefunden. Ohne weiter auf die Einzelheiten der Regel einzugehen, welche ich zur Bestimmung des Glutens in diesen beiden Zuständen befolgte, erwähne ich nur, dass sich der Gluten bei der Temperatur des kochenden Wassers schwer trocknen lässt, und dass er sich im Oelbade bei 135° zersetzt, während das Mehl, aus welchem er hervorgeht, noch bei 160° unzersetzt bleibt.

Schon lange wünschte ich die Dichte des Weizens zu bestimmen, und seit 1849 hat Izarn diese Bestimmung mittelst des Voluminometers mit einigen von mir analysirten Weizensorten ausgeführt. Ich gebe hier ohne Weiteres die Zahlen an, die ich von ihm erhalten habe.

In den beiden folgenden Tabellen findet man die Weizensorten aus dem Norden (Tabelle I) und aus Algier (Tabelle II), die ich analysirt habe:

Angabe der Weizensorten.	Wasser. p. C.	Asche. p. C.	Holzfaser. p. C.	Fett. p. C.	Stickstoff. p. C.	Stickstoff auf Eiweiss berechnet. p. C.	Trockner Gluten. p. C.	Dichte. Durch Ausdehnung.	Dichte. Durch Zusammenpressung.
Taf. I. ***Weizensorten, die im Jahre 1848 in der Umgegend von Lille (Norden) erbaut wurden.***									
No. 1. Spanischer Weizen; der aus Spanien gekommene Samen wurde seit 8 Jahren ohne Erneuerung gebaut; der Weizen war weich; die Körner weiss und gross	16,5	1,51	1,80	1,56	1,936	12,06	9,9	1,388	1,383
No. 2. Englischer rother Weizen; der in England gekaufte Samen wurde seit 3 Jahren zu Fives gebaut; der Weizen war weich und sehr ins Rothe gefärbt	17,1	1,44	1,74	1,59	1,659	10,35	6,0	„	„
No. 3. Anderer englischer rother Weizen; der Weizen war weich und sehr roth	„	„	„	„	1,929	12,05	10,2	1,388	1,403
No. 4. Bartweizen *(blé barbu)*; Körner weich und weiss	17,1	1,53	1,93	1,41	1,739	11,08	9,0	1,389	1,383
No. 5. Anderer Weizen *(blé blauzé)*; weiche weisse Körner deren Samen von Castres bei Bailleul genommen war	17,1	1,70	1,88	1,70	1,885	11,78	9,1	1,372	1,379
No. 6. Anderer Weizen *(blé blauzé)*, dessen Korn im Jahr vorher zu Castres geerntet war	17,0	1,64	1,80	1,63	1,736	10,80	8,7	„	„
No. 7. Anderer Weizen *(blé duvet)*; Varietät des weichen, Weizens, dessen Korn aus England kam	17,1	1,47	1,71	1,80	1,637	10,23	8,2	1,390	1,379
No. 8. Wunderweizen *(blé de miracle)*; dieser Weizen, dessen Reife in dem Departement nicht sicher ist, war zufällig gebaut worden; runzelige Hülsen; etwas hornartiger Bruch	17,7	1,37	2,00	1,47	2,084	13,02	12,3	1,372	1,342
No. 9. Weicher, weisser Weizen, ähnlich dem *blé blauzé*, der auf Neuseeland erbaut war, feste Körner und etwas hornartiger Bruch	„	„	1,78	„	1,975	12,34	11,72	1,402	1,396

Angabe der Weizensorten.	Wasser. p. C.	Asche. p. C.	Holzfaser. p. C.	Fett. p. C.	Stickstoff. p. C.	Stickstoff auf Eiweiss berechnet. p. C.	Trockner Gluten. p. C.	Dichte. Durch Ausdehnung.	Dichte. Durch Zusammenpressung.
Taf. II. Weizensorten, welche 1852 und 1853 in der Umgegend von Algier und unter benachbarten Breitengraden geerntet wurden.									
No. 10. Zu Chéragas geernteter Weizen; weiche und weisse Körner mit mehligem Bruch; sehr wenig Körner mit hornartigem Bruch	13,70	1,80	1,70	1,88	1,785	11,15	9,0	—	—
No. 11. Zu Guyotville erbauter Weizen; die Körner waren gross, sehr in der Breite entwickelt, weich, weiss, von mehligem Bruch; einige Körner hatten einen halb-hornartigen Bruch. 1852	12,23	1,44	1,40	2,14	1,588	9,92	4,8	—	—
No. 12. Derselbe Weizen wie der letztere; erhalten aus der vorhergehenden Saat; weiche, von den halbharten gesonderte Körner	—	—	—	—	—	—	0,0	—	—
No. 13. Derselbe Weizen; halbharte, von den weichen abgesonderte Körner	—	—	—	—	—	—	11,8	—	—
No. 14. Zu Guytoville erbauter Weizen; ein wenig rothe, weiche Körner, die mit einer grossen Menge halbharter Körner gemischt waren; man erinnere sich der Probe *(tuzelle)* von der Provence	13,01	1,75	1,84	1,98	1,874	11,71	12,52	—	—

Angabe der Weizensorten.	Wasser. p. C.	Asche. p. C.	Holzfaser. p. C.	Fett. p. C.	Stickstdff. p. C.	Stickstoff auf Eiweiss berechnet. p. C.	Trockner Gluten. p. C.	Dichte. Durch Ausdehnung.	Dichte. Durch Zusammenpressung.
No. 15. Zu Guyotville erbauter Weizen, ähnlich No. 14, weniger entwickelt; weiche Körner mit einer grossen Menge harter Körner	13,19	1,70	2,18	1,88	1,909	11,93	12,37	—	—
No. 16. Weicher Weizen von Mitidja, kleine und lange Körner einige halbhart	12,60	2,09	2,35	2,07	1,972	12,32	11,60	—	—
No. 17. Andrer Weizen von Mitidja; grosse Menge halbharter Körner	—	—	—	—	2,435	15,21	14,30	—	—
No. 18. Harter Weizen, roth und voluminös, von der Provinz Oran	12,01	1,77	1,80	2,03	2,141	13,38	14,87	—	—
No. 19. Harter Weizen, weiss und voluminös, von der Provinz Constantine	12,15	1,77	1,58	2,10	2,088	13,05	13,93	—	—
No. 20. Harter Weizen von Mitidja	12,67	2,10	2,10	2,03	2,210	13,81	16,66	—	—
No. 21. Weizen, erbaut in Lagouot, lange und voluminöse, halbharte Körner, gemengt mit weichen Körnern	—	—	—	—	2,031	12,69	11,38	—	—
No. 22. Weizen von Odessa	—	—	—	—	2,729	17,04	17,40	—	—

Betrachtet man die Bestimmung eines jeden Bestandtheils für sich, so bemerkt man Folgendes:

Wasser. Die Menge des Wassers, welche die Weizen unter dem Einflusse der Wärme verlieren hängt hauptsächlich von der Temperatur und der Feuchtigkeit der Atmosphäre, ausserdem aber auch von der Natur des Korns ab. Zahlreiche Versuche, die ich hier nicht angebe, haben mir gezeigt, dass der weiche Weizen ungefähr 1,5 p. C. Wasser mehr als der harte enthält; und der Weizen, dessen Perisperm glatt und dünn ist, enthält merklich weniger Wasser als der, dessen Perisperm dick und faltig ist. Ich begnüge mich mit diesen allgemeinen Angaben; die Beziehungen des Wassers und Weizens, mit denen ich mich lange beschäftigt habe, bilden einen unerschöpflichen und in praktischer Hinsicht äusserst fruchtbaren Gegenstand; doch gehört derselbe nicht hierher.

Aschen. Die durch Einäscherung des Weizens erhaltenen Salze schwanken in den nordischen Sorten nur zwischen 1,37 und 1,70 p. C. in den algierschen zwischen 1,44 und 2,10 p. C. Es ist jedoch möglich, dass diese Differenz auf der Sorgfalt beruht, mit welcher der nordische Weizen gereinigt wird; in Algier wird der Weizen auf dem Boden durch Maulessel oder Pferde ausgetreten, und dabei kann leicht Staub durch den Wind auf die Körner geführt, und somit das Gewicht ihrer Asche vermehrt werden.

Holzfaser. Die Menge derselben schwankt in den nordischen Weizensorten zwischen 1,71 und 2,00 p. C. in denen des Südens dagegen zwischen 1,40 und 2,35 p. C., in beiden aber steht sie mit dem Volumen der Körner und der Dicke der Hülsen in Verhältniss; je kleiner das Korn, um so grösser ist der Gehalt an holzigen Bestandtheilen.

Fette Bestandtheile. Die Menge der in Aether löslichen Substanz beträgt für den nordischen Weizen 1,41 bis 1,80 p. C. für den südlichen 1,88 bis 2,10 p. C. Die fette Materie, die auch die aromatische mit fortreisst, zeigt unter den Weizensorten einer und derselben Breite wenig Verschiedenheit; allein die Sorten des Südens sind reicher an derselben und dies stimmt damit überein, dass das Brod

aus Mehl von hartem Weizen, wie bekannt einen vorzüglichen Geschmack besitzt.

Stickstoff und Gluten. Der Stickstoffgehalt der verschiedenen in der Umgegend von Lille erbauten Sorten differirt sehr wenig, er schwankt zwischen **1,637** und **1,929** p. C. entsprechend **10,23** und **12,05** eiweissartiger Substanz. In den südlichen Sorten schwankt dagegen der Stickstoffgehalt von **1,588** p. C. (weniger Stickstoff als in dem stickstoffärmsten Weizen des Nordens), bis **2,729** p. C. Der Gehalt an eiweissartiger Substanz schwankt fast vom Einfachen bis auf das Doppelte. Noch bedeutender sind die Schwankungen des Glutengehalts, welcher ganz verschwinden kann.

Ich werde später bei der Classification der Weizensorten auf die Zahlen zurückkommen, die ich bei Bestimmung des Gluten und Stickstoffgehalts erhalten habe. Wunderbar ist es, dass die Sorten aus der Umgegend von Lille (No. **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6** und **7**) sehr wenig von einander abweichen; die chemische Zusammensetzung erlaubt kaum sie von einander zu unterscheiden. Dagegen sind die Weizensorten der südlichen Gegenden durch Verschieden heit sowohl der äussern Eigenschaften als auch ihrer Zusammensetzung charakterisirt. Das Klima vermag in Afrika nicht, die zahlreichen Varietäten des Weizens, die daselbst fortgepflanzt werden, auszugleichen oder einander näher zu bringen.

LIV.

Ueber die getrockneten Caffeeblätter von Sumatra, die daselbst und auf benachbarten Inseln statt Thees oder Caffeebohnen angewendet werden.

Von

J. Stenhouse.

(Philos. Magaz. 1854. Jan. Vol. VII. No. 42. p. 21.)

Die untersuchten Kaffeeblätter waren in Sumatra unter Leitung von N. M. Ward bereitet und bestanden aus

den mit Stielbruchstücken untermischten Blättern des Caffeebaums. Sie waren sehr stark geröstet, daher von tief brauner Farbe und etwas empyreumatischem Geruch. In dieser Beziehung waren sie dem Paraguaythee sehr ähnlich, der bekanntlich aus Blättern und Zweigen von *Ilex parag.* auf ähnliche Art bereitet wird.

Mit siedendem Wasser digerirt lieferten die Caffeeblätter eine dunkelbraune Infusion, an Geschmack und Farbe einer Mischung von Thee- und Kaffee-Infusion ähnlich, und durch Zusatz von Milch entstand daraus ein ganz erträgliches Getränk. Die Einführung jener gerösteten Blätter würde daher für die ärmere Classe Europas ein sehr wohlfeiles Ersatzmittel (das Pfund weniger als 2 Pence) für Thee und Kaffee liefern dessen Wohlgeschmack durch Rösten bei niedrigerer Temperatur sich bedeutend vermehren würde.

Die Caffeeblätter enthalten, wie man erwarten konnte, die beiden charakteristischen Bestandtheile der Caffeebohnen, Theïn oder Caffeïn und Caffeesäure. Das Caffeïn wurde auf die bekannte Art aus der Flüsssigkeit, welche von den Bleiniederschlägen abfiltrirt und ihres Bleis durch Schwefelwasserstoff entledigt war, in braunen Krystallen erhalten, die durch Umkrystallisiren nahezu farblos wurden.

Die Menge des Theïns betrug **1,25—1,15** p. C., der Stickstoffgehalt in den Blättern überhaupt **2,118—2,165** p. C. Guter schwarzer Thee enthält **2,13—1,97** p. C. Theïn, Paraguaythee **1,23** p. C. und Caffeebohnen **0,8—1** p. C. Also sind die Kaffeeblätter etwas reicher an Theïn als Caffeebohnen und enthalten ziemlich eben so viel als Paraguaythee. Dazu mögen sie noch durch zu starkes Rösten von ihrem Caffeïngehalt etwas verloren haben, und man kann letztern wohl zu **1½** p. C. anschlagen.

Das ausgezogene Theïn wurde der Analyse nicht unterworfen, weil es alle die charakteristischen Merkmale besass, die dem reinen Theïn zukommen.

Die Caffeesäure war in den Blättern ebenfalls in grösserer Quantität enthalten, als in den Bohnen. Sie giebt mit Bleizucker einen dunkelgelben Niederschlag und scheint unkrystallisirbar zu sein. Da sie Leimlösung nicht

fällt, so kann sie nicht zu den Gerbstoffen gerechnet werden, wie dies wohl manchmal geschieht. Sie scheint vielmehr der Chinasäure analog zu sein, denn sie giebt mit Schwefelsäure und Braunstein behandelt Chinon. Dies lässt sich leicht folgendermassen darthun: man kocht Caffee mit etwas gelöschtem Kalk, dampft das Filtrat zur Syrupconsistenz und vermischt die Flüssigkeit in einer Retorte mit dem vierfachen Gewicht Braunstein und 1 Th. Schwefelsäure mit dem gleichen Maass Wasser verdünnt. Die Wärme, welche die Schwefelsäure beim Zusatz erzeugt, ist hinreichend, um die grösste Menge des Chinons überzudestilliren. Die gelben Krystalle des Chinons überkleiden den Hals der Retorte und das hellgelbe Destillat, ist eine gesättigte Lösung von Chinon mit einer beträchtlichen Menge Ameisensäure. Wurden die fraglichen Caffeeblätter so behandelt, so zeigte sich die Reaction auf Chinon stärker als bei Caffeebohnen.

Chinon kann übrigens aus einer grossen Anzahl unserer gewöhnlichen Pflanzen erhalten werden, wenn auch nur spurenweis, z. B. aus *Ligustrum vulgare*, *Hedera helix*, *Quercus Ilex* und *robur*, *Ulmus campestr.*, *Fraxinus excels.*, auch aus dem Buschthee vom Cap der guten Hoffnung, *Cyclopia latifolia*, einer Leguminose. Aus andern Pflanzen, wie *Cytisus laburn.*, *Prunus spinos.* und Tabak konnte kein Chinon erhalten werden. In Krystallen liess es sich nur aus Blättern und Bohnen des Caffees und aus *Ilex aquifol.* darstellen, sonst gab es sich durch die tief braune Färbung, welche Ammoniak in dem erwähnten gelben Destillat hervorbrachte, zu erkennen.

Um einen Vergleich zwischen dem Werth der Caffeeblätter- und Caffeebohnen-Infusion als Getränk anstellen zu können, wurden die in Wasser löslichen Bestandtheile beider bestimmt. Sie wurden so lange mit siedendem Wasser ausgezogen, bis dieses farblos ablief. Dabei verloren die Caffeeblätter 38,8 und in Bohnen 29,1 p. C. an Gewicht.

Während die Blätter des Caffeebaums reicher an Theïn und Kaffeesäure sind als die Bohnen, so entbehren sie dagegen des Zuckers und Fettes, wovon die Bohnen 8 und resp. 12 p. C. enthalten.

So weit sich jetzt urtheilen lässt, gleicht das Infusum der Caffeeblätter mehr dem des Thees als der Caffeebohnen und würde daher mehr als Ersatz für ersteren denn für letzteren gelten.

LV.
Ueber die Verfälschung der Oele.

Von

F. Crace Calvert.

(Philos. Mag. Febr. 1854. Vol. VII. No. 43. p. 101.)

Die Versuche des Vf. umfassen die Einwirkung der kaustischen Alkalien und verdünnter Säuren auf die Oele, welche er sich in möglichst reinem Zustande von erster Quelle zu verschaffen suchte. Will man die Prüfung auf Verfälschung machen, so ist es empfehlenwerth, die Gegenprobe an ganz reinem Oel zu machen und sich nie mit der Anwendung eines Reagens zu begnügen, sondern alle nach einander anzuwenden. Gleicher Weise müssen die Reagentien in reinem Zustande angewendet werden.

Lösung ätzenden Natrons von 1,34 *spec. Gew.*, mit 5 Vol. des zu prüfenden Oels vermischt und bis zum Kochen erhitzt, gab folgende Erscheinungen:

Dunkle Färbung.

mit Fischölen	vegetab. Oelen.
Wallfischthran, Robbenthran, Leberthran } *roth.*	*Hanföl* dick gelbbraun. *Leinöl* gelb, flüssig.

Schwache Färbung

thierische Oele	vegetab. Oele.
Ochsenpfoten, dick gelblichweiss. Speck, röthlichweiss.	Helles Rapsöl, Mohnöl, Französ. Nussöl, Sesamöl, } schmutzig gelblichweiss. Ricinusöl, Dickes indian. Nussöl, } weiss. Gallipoli, Oliven, } gelb.

Die Natronlösung von 1,34 spec. Gew. ist besonders geeignet, Fischöl von andern thierischen und vegetabilischen Oelen zu unterscheiden, weil selbst 1 p. C. des erstern noch durch die rothe Farbe angezeigt wird. Hanföl wird mit dem Alkali so dick, dass sich das Gefäss umkehren lässt, ohne dass der Inhalt ausfliesst, indianisches Nussöl wird weiss und in 5 Minuten fest, eben so helles Rapsöl und Gallipoli, alle andern bleiben flüssig.

Verdünnte Schwefelsäure von 1,475 *spec. Gew.*, mit 5 Vol. Oel zur völligen Mischung geschüttelt und dann 15 Minuten stehen gelassen, giebt folgende Erscheinungen:

Ungefärbt.

Speck, schmutzig.	Indian. Nussöl. Helles Rapsöl. Mohnöl. Ricinusöl.

Gefärbt.

Wallfischthran, } schwach Robbenthran, } roth. Leberthran, purpur.	Ochsenpfotenfett, Stich ins Gelbe.	Olivenöl, } grün- Gallipoli, } lich. Sesamöl, } Leinöl, grün. Hanföl, intensiv grün. Französ. Nussöl, bräunlich.

Am kenntlichsten verhalten sich Hanf- und Leinöl. Bei Gehalt von 10 p. C. an diesen Oelen tritt die grüne Farbe deutlich hervor. Auch die rothe Färbung der Fischöle lässt noch 1 p. C. davon erkennen und zwar namentlich an der Berührungsfläche des Oels mit der Säure.

Schwefelsäure von 1,53 *spec. Gew.*, auf dieselbe Art angewandet wie vorher, zeigt folgende Erscheinungen:

Schwache Färbung.

Speck, schmutzig-weiss. Ochsenpfotenfett, bräunlich-schmutzig-weiss.	Olivenöl, grünlich-weiss. Sesamöl, schmutzig-grünlich-weiss. Indian. Nussöl, } schmutzig- Mohnöl, } weiss. Ricinusöl, } Helles Rapsöl, roth.

Dunkle Färbung.

Wallfischthran, Robbenthran, } roth.	Hanföl, intensiv-grün.
Leberthran, purpur.	Leinöl, schmutzig-grün.
	Gallipoli, Franz. Nussöl, } grau.

Schwefelsäure von 1,635 *spec. Gew.*, wie die vorigen angewendet, giebt besonders charakteristische Reactionen und ist die stärkste, welche angewendet werden darf, ohne die Oele zu verkohlen.

Ungefärbt.

Mohnöl.
Sesamöl.
Ricinusöl.

Deutlich gefärbt.

Wallfischthran, Robenthran. Leberthran, } intensiv-braun.	Ochsenpfotenfett, braun. Speck, hellbraun.	Olivenöl, Hanföl, Leinöl, } hell-intensiv-grün.
		Gallipoli, Helles Rapsöl, Franz. Nussöl, Indian. Nussöl, } hell-braun.

Man kann mittelst dieser Säure 10 p. C. Rapsöl in Olivenöl, Speck in Mohnöl, Franz. Nussöl in Olivenöl, Fischthran in Ochsenpfotenfett deutlich erkennen.

Salpetersäure von 1,18 *spec. Gew.* mit 5 Vol. Oel gemischt und 5 Minuten stehen gelassen gab folgende Erscheinungen:

Nicht gefärbt.

Leberthran.	Speck.	Indian. Nussöl.
		Helles Rapsöl.
		Mohnöl.
		Ricinusöl.

Gefärbt.

Wallfischthran, hellgelb.	Ochsenpfotenfett, hellgelb.	Olivenöl, Gallipoli, } grünlich.
Robbenthran, roth.		Hanföl, schmutzig-grün.
		Franz. Nussöl, Sesamöl, Leinöl, } orange-gelb.

Mittellst dieses Reagens unterscheidet man 10 p. C. Hanföl in Leinöl, und obwohl auch Olivenöl sich grün färbt, so ist diese Schattirung doch leicht von der, die Hanföl hervorbringt, zu unterscheiden.

Salpetersäure von 1,22 spec. Gew. brachte folgende Erscheinungen hervor:

Nicht gefärbt.

Leberthran.	Speck.	Indian. Nussöl. Helles Rapsöl. Ricinusöl.

Gefärbt.

Wallfischthran, hellgelb. Robbenthran, hellroth.	Ochsenpfotenfett, hellgelb.	Mohnöl, (gelblich), Franz. Nussöl, Sesamöl, } roth. Oliven, Gallipoli, } grünlich. Hanföl, grünlich, schmutzig-braun. Leinöl, gelb.

Salpetersäure von 1,33 spec. Gew.

Ungefärbt.

Indian. Nussöl. Helles Rapsöl. Ricinusöl.

Gefärbt.

Wallfischthran, Leberthran, Robbenthran, } roth.	Speck, ganz blassgelb. Ochsenpfotenfett, hellbraun.	Mohnöl, Französ. Nussöl, (dunkel) Sesamöl, „ } roth. Olivenöl, Gallipoli, } grünlich. Hanföl, grünlich, schmutzig-braun. Leinöl, grün, braun werdend.

Mittelst dieser Säure können 10 p. C. Sesam- oder französ. Nussöl im Olivenöl entdeckt werden.

Die successive Anwendung von Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und von Natronlauge von 1,34 spec. Gew. kann zur Erkennung folgender Verfälschungen dienen:

1. wenn Gallipoli mit Fischölen vermengt ist. Galli-

poli nimmt mit der Säure keine bestimmte Färbung an und giebt mit Soda eine faserige Masse, während Fischöl roth wird und mit Alkali schleimig.

2. Die Verfälschung des Ricinusöl mit Mohnöl. Ersteres wird röthlich und verliert viel von seinem fasrigen Ansehen durch das Alkali.

3. Verfälschung von Rapsöl mit französ. Nussöl. Ersteres wird durch Säure mehr oder weniger roth und diese Farbe nimmt durch das Alkali zu, gleichzeitig entsteht das fasrige Ansehen einer halbverseiften Masse.

Dass Salpetersäure bisher bei den Chemikern als Unterscheidungsmittel der Oele so wenig Werth gehabt, rührt nur daher, dass man nicht den richtigen Concentrationsgrad getroffen.

Setzt man nun zu den mit Salpetersäure behandelten Oelen 10 Vol. der Natronlösung von 1,34 spec. Gew. so zeigen sich folgende Erscheinungen:

Eine fasrige Masse entsteht mit

Ochsenpfotenfett, weiss.	Gallipoli, Indian. Nussöl, Ricinusöl, } weiss.
	Französ. Nussöl, roth.
	Hanföl, hellbraun.

Flüssig bleiben

Wallfischthran.	Speck.	Olivenöl, Helles Rapsöl, } weiss.
Robbenthran.		Leinöl, gelblich.
Leberthran.		Mohnöl, (hell) Sesamöl, (darunt. braune Flüssigkeit), } roth.

Phosphorsäure, syrupartig, Trihydrat, bringt, wenn 1 Vol. derselben mit 5 Vol. der Oele geschüttelt wird, folgendes Resultat:

Nicht gefärbt.

Speck.	Indian. Nussöl.
Ochsenpfotenfett.	Helles Rapsöl.
	Mohnöl.
	Sesamöl.

Gefärbt.

Wallfischthran. } dunkel roth.
Robbenthran.
Leberthran.

Oliven, (blass) } grün.
Gallipoli, „
Hanföl,
Leinöl, (braun-gelb)

Französ. Nussöl, braungelb.

Mit dieser Säure entdeckt man $^1/_{10}$ p. C. Fischöl in jedem andern animalischen oder vegetabitischen Oel.

Schwefelsäure von 1,845 *und Salpetersäure, zu gleichen Volumen gemischt*, gaben mit 5 Vol. der Oele während 2 Minuten folgende Erscheinungen:

Wenn gefärbt.

Walllfischthran, } dunkelbraun.
Robbenthran,
Leberthran,

Speck, } braun.
Ochsenpfotenfett,

Gallipoli, } dunkelbraun.
Helles Rapsöl,
Französ. Nussöl,

Sesamöl, (wird intensiv-roth) } grün.
Hanföl, (wird schwarz)
Leinöl, „ „

Olivenöl, (hell-orange) } gelb.
Mohnöl, (hell)

Indian. Nussöl, (orange) weiss.
Ricinusöl, bräunlich-roth.

Wenn Oliven- oder Mohnöl mit Sesamöl verfälscht sind, so ist die zuerst entstandene grüne Färbung beständiger als beim Sesamöl, und daher müssen Oel und Säure wenigstens 10 Minuten mit einander in Berührung bleiben, damit man die letzte braunrothe Färbung des Sesamöls beobachten kann.

Königswasser. Das gewöhnliche Königswasser aus 2 Vol. Salzsäure und 1 Vol. Salpetersäure zeigt nur die Reaction der letztern. Nimmt man aber 25 Vol. Salzsäure von 1,155 spec. Gew. und 1 Vol. Salpetersäure von 1,33 spec. Gew., lässt das Gemisch 5 Stunden stehen und versetzt dann 1 Vol. desselben mit 5 Vol. der Oele, so zeigt sich Folgendes:

Ungefärbt bleiben

Speck.	Olivenöl.
	Gallipoli.
	Indian. Nussöl.
	Rapsöl.
	Mohnöl.
	Ricinusöl.

Gefärbt werden

Wallfischthran, (hell)	gelb.	Ochsenpfotenfett, hellgelb.	Franz. Nussöl,	gelb.
Robbenthran,	gelb.		Sesamöl,	gelb.
Leberthran,	gelb.		Leinöl, (grünl.)	gelb.
			Hanföl, grün.	

Setzt man zu diesen so behandelten Oelen eine Natronlösung von 1,34 spec. Gew., so tritt Folgendes ein:

Eine faserige Masse bilden

Ochsenpfotenfett, bräunlichgelb.	Gallipoli, (gelblich)	weiss.
	Indian. Nussöl,	weiss.
	Helles Rapsöl, (gelblich)	weiss.
	Ricinusöl, blassrosa.	
	Franz. Nussöl, orange.	
	Hanföl, hellbraun.	

Eine flüssige Masse bilden

Wallfischthran,	orange gelb.	Olivenöl, weiss.
Robbenthran,	orange gelb.	Mohnöl, intensiv-rosa.
Leberthran,	orange gelb.	Sesamöl, orange, darunter braune Flüssigkeit.
Speck, roth.		Leinöl, orange.

Um zu zeigen, wie man alle Reagentien benutzen muss, führt der Vf. ein Beispiel an. Gesetzt man habe ein Rapsöl mit einer sehr schwer erkennbaren Verfälschung, so verfährt man folgendermassen:

Zuerst wird die Alkali-Probe gemacht. Entsteht keine dunkle Färbung, so fehlen Fischöl, Hanföl und Leinöl, Geben die 3 Schwefelsäuren und Salpetersäuren keine bestimmte Reaction, so fehlen Mohnöl und Sesamöl. Hierauf behandelt man das Oel mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. und dann mit Natron, die gegenseitige Einwirkung wenn die Probe nicht eine flüssige halbverseifte Masse giebt, schliesst Ochsenpfotenfett, indian. Nussöl und Ricinusöl aus. Die Abwesenheit des Olivenöls ergiebt sich dadurch,

dass das Oel mit syrupdicker Phosphorsäure nicht grün wird und es bleibt nur noch die Vermuthung für Specköl. Man behandelt daher das Rapsöl mit Königswasser und hierauf mit Natron, und dann giebt das Rapsöl eine fasrige gelbe halbverseifte Masse und das Specköl eine rothe Flüssigkeit.

LVI.

Untersuchungen über das Jod in der Luft, den Wässern, dem Boden und den Nahrungsprodukten des Jura, von Wallis, der Lombardei, Deutschland und Belgien.

Von

Ad. Chatin.

(*Compt. rend.* XXXVIII, p. 83.)

In der Absicht meine Untersuchungen über das Jod sowohl vom statistisch-chemischen Standpunkte aus, als in gesundheitlicher Hinsicht zu vervollständigen, habe ich im Jahre **1852** den Jura, Wallis, die Lombardei und Deutschland durchforscht.

Nachdem ich das nördliche Italien von Domo d'Ossola und Como bis Venedig durchreist hatte, setzte ich quer durch die italienische Halbinsel die Linie fort, die ich im vorhergehenden Jahre über Aosta, Turin, Alessandra und Genua verfolgt hatte, besuchte Triest, von wo aus ich über Laybach, Graetz, Bruck, Wien, Brünn, Austerlitz, Prag, Dresden und Berlin nach Hamburg ging. Die Punkte, bei welchen ich auf der Rückreise von Hamburg nach Paris meine Studien ausführte sind Hannover, Minden, Münster, Düsseldorf, Cöln, Aachen, Brüssel, Arras und Amiens. Offenbar erlaubt mir diese Reisebeschreibung auf der Karte von Europa eine der grossen Linien für die wechselseitige Vertheilung des Jods und der Kröpfe zu ziehen, Linien, welche künftig vervollständigt werden müssen.

Meine Beobachtungen zerfallen in zwei Gruppen, jenachdem sie sich auf allgemeine oder auf specielle Thatsachen beziehen.

Allgemeine Thatsachen. Zu Auxonne und Dole beginnt die Menge des Jods unter die bei Dijon beobachtete herabzusinken, und es zeigen sich hier und da Kröpfe. In dem Jura haben die kleinen Thäler von Lons-le-Saulnier bis Salins kalk- und magnesiahaltige, an Jod arme Wässer, und man findet daselbst eine grosse Menge Leute mit Kröpfen. Das Gegentheil findet auf dem Hochebenen statt. Die Menge des Jod vermindert sich mehr und mehr bei Genf, Thonon, Evian, Monthey, Martigny, Sion, Brigue, und fast entsprechende Differenzen zeigen sich in der Bevölkerung, bei welcher sich neben Kröpfigen auch Kretins finden.

In Pavia, Mailand, Bergamo, Lodi, Cremona, Mantua, Brescia, Peschiera, Verona, Padua, Vicenza sind Atmosphäre und Boden reicher als in dem Rhonethale, aber die Wässer sind kaum besser, und man kann sagen, dass durchschnittlich ein Fünftheil der Frauen kröpfig ist; doch sollen, wenn man den Versicherungen der Einwohner Glauben schenken darf, die Kröpfigen der Bevölkerung einer jeden von diesen Städten fremd sein; die Mailänder sagen, ihre Kröpfigen seien aus Bergamo, und in Verona versichert man, sie kämen aus Mailand.

In Venedig kennt man den Kropf nicht, aber in Triest, wo man wenig jodhaltige Wässer aus dem Gebirge erhält, findet man ihn ziemlich häufig. Bei Laybach wird diese Krankheit sehr allgemein, fast alle Frauen der schönen Stadt Grätz, die man als das Hauptquartier der deutschen Kröpfe betrachten kann, leiden an derselben; sie vermindert sich in Bruck, in Wien, wo jedoch noch Viele von ihr befallen sind, obgleich die Stadt in der grossen trocknen Donauebene eine freie Lage hat. In Brünn und Prag ist es nicht besser als in Wien. In Dresden sind die Kröpfigen noch ziemlich häufig, in Berlin werden sie selten und in Hamburg verschwinden sie, von dieser Stadt bis Paris findet man fast keinen einzigen.

Fast überall kommt man, wenn man einige allgemeine Bedingungen, und besonders die Feuchtigkeit der Orte in Rücksicht nimmt, zu dem Resultate, dass eine Beziehung, ein Parallelismus zwischen dem Jodgehalt der Luft, der Wässer, des Bodens und seiner Produkte, und der Zahl der mit Kröpfen behafteten Individuen stattfindet.

Doch glaube ich, dass der Breite eine Gesammtheit von Bedingungen entspricht, welche in demselben Sinne wie die Höhe wirkt; so dass es bei gleicher Höhe und bei gleichem Vorkommen von Jod im Norden weniger Kröpfe giebt als im Süden. Dieser Umstand muss durch Beobachtungen bestätigt werden, die theils weiter im Norden theils weiter im Süden als die bis jetzt von mir ausgeführten anzustellen sind.

Die speciellen Thatsachen, die ich auf dieser Reise beobachtet habe, sind der Zahl nach drei.

1. Saint-Maurice in Wallis contrastirt durch die geringe Zahl der sich daselbst findenden Kröpfigen mit Monthey, abwärts, Martigny, aufwärts, und Lavey in gleicher Höhe; und doch liegt es in dem engsten Theile des Rhonethals. Dazu kommt, dass Saint-Maurice Brunnenwässer hat, die aus einem eisenhaltigen Kalkstein ziemlich viel Jod mit sich führen.

2. Venedig gleicht hinsichtlich seiner magern und nervösen Bevölkerung seiner Umgegend durchaus nicht; allein Venedig hat mitten im adriatischen Meere eine jodhaltige Atmosphäre, und die Einwohner sind glücklicher Weise gezwungen Regenwasser zu trinken; auch consumiren sie viel Seefische.

3. Die merkwürdigste Beobachtung betrifft Fully und Saillon in Wallis, die ich schon für sich mitgetheilt habe*).

Die Gesammtheit meiner Beobachtungen, von denen sich ein grosser Theil auf die Mineralwässer bezieht, stellt folgende Thatsachen fest:

Der Mangel an Jod in den Lebensmitteln der Menschen ist die Hauptursache des Kropfes und des Kretinismus;

*) *Compt. rend.* XXXVI, p. 652.

es wird oft leicht sein, der Bevölkerung die ihren Bedürfnissen entsprechenden Mengen jodhaltiger Mineralwässer darzubieten, welche gerade in Gegenden, wo die Trinkwässer am wenigsten jodhaltig sind, in grosser Menge quellen.

LVII.

Einwirkung der Alkalien auf Gesteine.

Von

M. Delesse.

(Phil. Mag. Febr. 1854. Vol. VII, No. 43, p. 100.)

Das Pulver der zu untersuchenden Substanzen wurde mit einer Kalilösung, welche das fünffache Gewicht an Kali enthielt, behandelt, der Rückstand gewaschen, getrocknet und gewogen und hierauf geglüht und wieder gewogen. Folgende Tabelle zeigt das Resultat rücksichtlich der gelösten Bestandtheile.

Es wurden ausgezogen

aus 100 Th.	$\dddot{\mathrm{Si}}$	$\dddot{\bar{\mathrm{Al}}}$	Gesammtverlust d. Gesteins nach dem Glühen d. Rückstandes.
Trachyt, bräunl.-roth m. grauen Kugeln u. schwarzem Glimmer. Ungarn	36,00	Spuren	37,85
Mühlsteintrachyt, mit etwas glasigem Orthoklas u. Glimmer. Ungarn	17,06	2,39	27,27
Retinit, schwärzl.-braun. Planitz	19,40	3,75	30,15
„ kugelig, dunkelroth. Meissen	12,23	1,16	17,89
„ schwarz, mit Harzglanz. Sardinien	9,50	1,25	16,55
Perlit, graulich-weiss, perlmutterglänzend. Cap. d. Gatis	19,55	1,85	26,85
Obsidian, dunkel-schwarz, Ligari	18,39	3,78	24,44
Eurit, thonig, ziegelroth. Sachsen	11,45	1,55	17,20

Es wurden ausgezogen

aus 100 Th.	$\ddot{Si}$	$\dddot{Al}$	Gesammtverlust d. Gesteins nach dem Glühen d. Rückstandes.
Palagonituff mit braungelbem Teig. Island	7,05	2,10	18,60
Melaphyr mit dunkelgrünem Teig u. grünlich-weissem Labrador. Belfahy	8,50	2,20	18,41
Basalt, schwarzer Teig mit Augitkrystallen. Böhmen	7,68	2,85	15,35
Lava, schwarz. Strom vom Oct. 1819 vom Vesuv	4,50	2,60	8,50
Porphyr, quarzführend, röthlichgrauer zelliger Teig mit viel Hyalinquarz. Sachsen	5,35	Spuren	5,80

Im Allgemeinen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Ein Alkali löst aus dem Gestein nicht nur Kieselsäure, sondern auch Thonerde, Wasser, Kali und Natron; auch etwas Kalk, Magnesia und Spuren von Eisenoxyd werden aufgenommen. Die Menge der gelösten Kieselerde ist immer grösser als die aller übrigen Substanzen.

Granit kann als unangreiflich gegen siedende Kalilösung gelten, quarzführender Porphyr verliert nur einige Procent.

Ein wasserhaltiges Gestein wird viel weniger leicht durch Alkalien angegriffen, wenn es vorher geglüht ist. So verhielt sich bei dem Perlit vom Cap de Gatis der Angriff des Alkalis vor und nach dem Glühen = $2^1/_2$: 1.

Ist ein Gestein in der Zersetzung begriffen, wie z. B. der thonige Eurit, die Kaoline, so wird es von Alkalien viel stärker angegriffen.

Unter sonst gleichen Bedingungen wächst die Angreifbarkeit eines Gesteins mit dem Gehalt an Kieselsäure und der Abwesenheit von krystallinischer Structur und Hyalinquarz.

Durch kohlensaure Alkalien werden einige Gesteine, namentlich glasige, noch angegriffen, wiewohl unbedeutender als durch kaustische. Daher muss man vorsichtig sein, wenn man die Alkalien anwenden will, um freie Kieselsäure aus Gesteinen auszuziehen.

Beim Obsidian ist nicht freie Kieselsäure gelöst, sondern als Silicat; im Retinit befindet sich die Kieselerde nicht als Opal, sondern als Hydrosilicat. Ueberhaupt ist in allen glasigen oder porphyritischen Gesteinen, seien sie wasserhaltig oder nicht, die Kieselsäure in einer nicht bestimmten Verbindung enthalten, welche den Teig bildet und durch das Alkali angegriffen wird.

Da die infiltrirenden Gewässer selbst wenige Fuss unter der Erdoberfläche schon geringe Mengen Alkalien enthalten und dieser Gehalt mit der Tiefe wächst, so ist dir Zersetzung der Gesteine leicht begreiflich.

LVIII.

Ueber den Asphalt aus dem Canton Neuenburg.

Von

Dr. C. Völckel.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 139.)

Der Asphaltstein des Cant. Neuenburgs lagert westwärts von dem Dorfe Travers am rechten Ufer des Flüsschens Reuse und besteht aus einem Neocomienkalk, der mit Erdharz durchdrungen ist. Er bildet ein von S. nach N. geneigtes Lager von 30 F. Mächtigkeit, hat ein russiges Ansehen, giebt beim Zerschlagen den bekannten bituminösen Geruch und enthält 10—20 p. C. Erdharz (Asphalt). Man sprengt dort das Gestein und verkauft es als Rohasphalt, welchen man ohne weitere Beimischung zur Anfertigung von Fahrbahnen der Strassen und Brücken verwenden kann, indem der Stein, in einer eisernen Pfanne mässig erwärmt, zu einer pulvrigen Masse zerfällt, die mittelst einer schweren Walze auf der zu asphaltirenden Bahn eingepresst wird.

In der Regel pflegt aber der Asphaltstein zu Asphaltmastix verarbeitet zu werden und zwar folgendermassen: er wird in Stücke zertrümmert und in gelinder Wärme zu Pulver gemahlen, welches man mit 3 p. C. Mineraltheer (*goudron mineral*, am besten aus Dax, Departem. Landes) bei starker Hitze zusammenschmilzt und dann in Formen zu Broden von ungefähr 50 Pfund Gewicht giesst. Diese Brode werden später für Asphaltirungen mit 3 p. C. Mineraltheer geschmolzen und mit Sand oder Kies vermischt verarbeitet.

Der Asphaltstein (Rohasphalt) wird von verdünnter Salzsäure nur wenig angegriffen, giebt nur wenig an Alkohol ab, aber fast alles Harz an Aether; im Rückstand bleibt nur wenig gefärbter kohlensaurer Kalk.

Die ätherische Lösung lässt beim Verdunsten ein weiches schwarzbraunes Harz, welches unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Terpenthinöl ist und seine weiche Beschaffenheit einem schwer flüchtigen Oele verdankt. Ein ähnliches Harz ist in dem Mineraltheer von Dax enthalten, es scheint identisch mit dem Asphalten, welches Boussingault aus dem Erdharz von Bechelbronn auszog.

Wird Asphaltstein in eisernen Cylindern destillirt, so erhält man ein flüchtiges Oel von dem Geruch des Theers, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether ist, und mit stark russender Flamme brennt. Es ist braungelb, und selbst wenn es mit Kali destillirt wird, bleibt es gelblich.

Das rohe *Asphaltöl* wurde mit concentrirter Kalilauge geschüttelt, dann mit Wasser destillirt, über Chlorcalcium entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen.

Bei 90° begann es zu kochen, der Siedepunkt stieg schnell bis 120° C. Bis 200° ging der grösste Theil des Oels über, bis 250° noch wenig und im Rückstand blieb etwas dickflüssiges stark gefärbtes Oel.

Das von 90°—200° Uebergegangene hatte ein spec. Gew. = 0,817 bei 15° C. (a)

„ „ 200°—250° „ hatte ein spec. Gew. = 0,868 bei 15° C. (b)

Die Zusammensetzung war in 100 Th.:

	a.	b.
C	87,37	87,55
H	11,65	11,56
O	0,98	0,89

Es bestand also aus gleich zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen, die durch eine geringe Menge eines sauerstoffhaltigen Oels (welches wahrscheinlich die gelbe Farbe bedingt) verunreinigt sind. Naphthalin konnte nicht darin entdeckt werden.

Das Asphaltöl hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Bernsteinöl (s. Döpping, Ann. d. Chem. u. Pharm. LIV, 239) und auch sonst die grösste Aehnlichkeit damit in den Eigenschaften. Von verdünnter Salpetersäure wird es bei gewöhnlicher Temperatur gebräunt, von concentrirter in eine gelbe harzartige Masse verwandelt, die nach Moschus und Bittermandelöl riecht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es theilweis aufgelöst zu einer dicken rothen Flüssigkeit, über welcher ein anderer auch roth gefärbter Theil schwimmt. Wird letzterer abgenommen, einige Male mit Schwefelsäure geschüttelt, dann mit Kalilösung behandelt und zuletzt mit Wasser destillirt, so erhält man ein farbloses Oel von angenehmem Geruch, welches entwässert bei 90° zu sieden beginnt und bis 250° überdestillirt.

Das zwischen 90—120° C. Uebergegangene hat 0,784 spec. Gew. bei 15° C. 1.
„ „ 120—150° C. „ hat 0,790 spec. Gew. bei 15° C. 2.
„ „ 150—180° C. „ hat 0,802 spec. Gew. bei 15° C. 3.
„ „ 180—200° C. „ hat 0,817 spec. Gew. bei 15° C. 4.
„ „ 200—220° C. „ hat 0,845 spec. Gew. bei 15° C. 5.
„ „ 220—250° C. „ hat 0,867 spec. Gew. bei 15° C. 6.

Die verschiedenen Antheile hatten folgende Zusammensetzung:

	1.	2.		3.	4.	5.	6.
C	87,56	87,59	87,56	87,31	87,34	87,48	87,40
H	12,34	12,30	12,50	12,59	12,69	12,60	12,40

Der in Schwefelsäure unlösliche Theil des Asphaltöls besteht demnach aus Kohlenwasserstoffen der Formel n.C_6H_5. Sie sind sich bis auf das spec. Gewicht sonst fast ganz gleich, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, brennen mit stark leuchtender, russender Flamme, lösen sich nicht in concentrirter Salpetersäure und destilliren von der Säure fast ganz unverändert ab. Auch hierin stimmen sie also mit dem entsprechenden aus dem Bernsteinöl erhaltenen Produkt, welches bei 200° siedet, überein.

Das Petrolen, welches Boussingault aus dem Erdharz von Bechelbronn erhielt, hat dieselbe Zusammensetzung (nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet), wie jene Oele.

Wie der in Schwefelsäure lösliche Antheil des Asphaltöls zusammengesetzt sei, lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Indess scheint aus der Vergleichung der Analysen des nicht mit Schwefelsäure behandelten Asphaltöls mit der Zusammensetzung der Oele n.C_6H_5 hervorzugehen, dass der in Schwefelsäure lösliche Antheil die Zusammensetzung des Terpenthinöls besitzt.

LIX.

Untersuchung der Mineralquelle zu Langenbrücken im Grossherzogthum Baden.

Von

F. Wandesleben.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 249.)

Zwischen Bruchsal und Wiesloch kommen aus dem reichlich Schwefelkies und Bitumen enthaltenden Liasschiefer an verschiedenen Stellen kalte Schwefelquellen zu

Tage, unter denen die von Langenbrücken seit lange bekannt sind.

Der Kurbrunnen, welcher unter den 14 Quellen fast allein getrunken wird, hatte am 10. und 11. April 1853 eine constante Temperatur von 8,5° C. bei + 5—10° C. Lufttemperatur. Das Wasser frisch von der Quelle hatte 1,00152 spec. Gew. bei 14° C., war klar und perlend, trübte sich aber beim Stehen und schied Schwefel ab, es reagirte sauer und roch nach Schwefelwasserstoff.

Beim Eindampfen des Wassers schied sich ein Niederschlag aus, der Gyps, Eisenoxyd, kohlensaure Kalkerde und Magnesia enthielt; gelöst blieben die Salze von Kali, Natron, Thonerde, gebunden an Schwefelsäure Chlor und freie Kieselsäure.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure wurde an der Quelle selbst gemacht und zwar erstere mittelst Dupasquier's Methode mit Jod, letztere mittelst Chlorbaryum und Ammoniak.

Brom und Jod konnte nicht entdeckt werden. Dagegen fanden sich Arsenik und Lithion im Wasser, ersteres im Betrage von 0,012 in 80 Maass Bad., letzteres im Betrage von 0,33 LiCl in derselben Menge.

Die Zusammensetzung der Quelle war in 1000 Gewichtstheilen:

Na Cl	0,0109	
$\dot{K}\dddot{S}$	0,0201	
$\dot{Na}\dddot{S}$	0,0317	
$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,0783	
$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,2774	
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,0355	
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,0098	
$\dddot{Al}$	0,0012	
$\dddot{Si}$	0,0131	
$\dot{Mn}$	Spuren	
H S	0,0068	gasförmig bei 8,5° C. 3,598 C.-C.
$\ddot{C}$	1,3741	„ „ „ 724,299 „

LX.

Untersuchung des Orber Badesalzes.

Von

Freih. v. Bibra.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 179.)

Das in der medicinischen Praxis jetzt so häufig mit glücklichem Erfolg angewendete Orber Badesalz ist der abgedampfte Rückstand aus der Mutterlauge der Soole und stellt, wie es in den Handel kommt, eine weisse feinkörnige Salzmasse dar, die Feuchtigkeit anzieht, ohne zu zerfliessen.

Die zur Analyse genommene Substanz wurde aus vier Fässern entlehnt, fein zerrieben und innig unter einander gemengt, bei 80° R. getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Die qualitative Untersuchung wies nach Kali, Natron, Lithion, Kalkerde, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, Schwefelsäure, Chlor, Jod, Brom, Bor, Kieselerde und Spuren Phosphorsäure, Ammoniak und organische Substanz. Quantitativ wurde ermittelt Chlor, Schwefelsäure, Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde, Magnesia, Kali und Natron, und zwar in folgenden Mengen:

Cl	44,008
$\dddot{S}$	13,742
K	12,424
Na	19,098
$\dot{Ca}$	3,438
$\dot{Mg}$	4,359
$\dddot{Si}$	0,716
$\dddot{\overline{Fe}}\dddot{Al}$	0,030

Daraus berechnet sich:

NaCl	49,339
KCl	23,679
MgCl	3,410
$\dot{Ca}\dddot{S}$	8,400
$\dot{Mg}\dddot{S}$	13,284
$\dddot{Si}$	0,716
$\dddot{\overline{Fe}}\dddot{Al}$	0,030

und es kommen

1,142 auf { Jod, Brom, Bor, Lithion, Phosphorsäure, organ. Substanz.

LXI.

Notizen.

1) *Darstellung der Harnsäure aus Taubenexcrementen.*

Man löst nach Arppe (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 237) 20 Loth Borax in 70 Pfund Wasser, hängt zwei leinene Beutel, in deren jedem $3\frac{1}{2}$ Pfund trockne Taubenexcremente enthalten sind, hinein, und kocht eine Stunde lang. Dann werden die Beutel entfernt, abtropfen gelassen und $\frac{1}{2}$ Pfund Salmiak in der Flüssigkeit gelöst. Nach 12 Stunden hat sich ein grauweisser Niederschlag von harnsaurem Ammoniak abgesetzt, von welchem die überstehende braune Flüssigkeit abgegossen wird. Man erneuert das Wasser, so lange es sich noch färbt und löst dann den Niederschlag in verdünnter Boraxlösung, wobei viel schleimige Masse zurückbleibt. Die durch Papier filtrirte braune Lösung wird in eine warme Mischung von 1 Loth Schwefelsäure und 2 Loth Wasser gegossen und die nach dem Erkalten ausgeschiedene hellbraune Harnsäure wird durch wiederholtes Lösen in Kali und Ausscheiden durch Schwefelsäure endlich weiss. Ausbeute $\frac{1}{3}$ p.C.

---

2) *Darstellung der Brenzschleimsäure.*

Die rohe theerartige Flüssigkeit von der Destillation der Schleimsäure wird nach Arppe (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 237) im Wasserbad zur Trockne ver-

dunstet, der Rückstand in einer flachen Porzellanschale ausgebreitet und bei 140° im Sandbad mit einer Vorrichtung, wie Mohr's Apparat für Sublimation der Benzoësäure ist, erhitzt. Man erhält blendend weisse längliche Krystallblätter.

---

3) *Behandlung der Kohle und bituminösen Substanzen und ihrer flüchtigen Destillationsprodukte.*

W. Brown (Chem. Gaz. 1853, No. 268, p. 476) destillirt jene Substanzen entweder mit oder ohne Wasserdampf. Im erstern Fall führt er das Dampfrohr in die Retorte so ein, dass es Rothgluth bekommt an der Stelle, wo es durch den Ofen eintritt. Die flüchtigen Oele, welche dabei reichlicher übergehen, sofern die dunkle Rothgluth nicht überschritten wird, werden dann umdestillirt aus einer Blase und zwar, wenn der Gehalt an Paraffin recht reichlich begehrt wird, mittelst Dampf. Zuerst geht hierbei ein dünnes Oel, unreines Eupion, über, in Betrag ungefähr $^1/_8$ der angewendeten Flüssigkeit; darauf folgt ein dickeres und schwereres Oel, im Betrag 40—50 p. C. der angewendeten Flüssigkeit, welches Paraffin enthält; endlich entwickelt sich eine dicke butterähnliche Masse, die hauptsächlich aus Paraffin, mit schwerem Oel gemengt, besteht.

Diese drei Produkte behandelt man weiter so: das unreine Eupion wird mit 5—10 p. C. seines Gewichts Schwefelsäure behandelt, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, dann mit dem halben Gewicht der Schwefelsäure an zweifach-chromsaurem Kali versetzt und in Holz-, Blei- oder irdenen Gefässen bis 100° C. erwärmt. Dann decantirt man das Eupion von der sauren Flüssigkeit, wäscht es mit Natronlauge aus und destillirt es nun wie ein flüchtiges Oel.

Das schwere paraffinhaltige Oel behandelt man mit 10 p. C. Schwefelsäure und 5 p. C. Braunstein, oder wie das Eupion, decantirt das schwere Oel und destillirt es wie gewöhnlich. Die ersten übergehenden Mengen fügt man zum Eupion, weil sie daraus hauptsächlich bestehen,

die zweiten und bei weitem die grössten hebt man für sich auf unter dem Namen „Schmieröl“ (*lubricating oil*), die letzte Portion von Butterconsistenz wird mit dem unreinen Paraffin vermischt, welches von der dritten Operation der zweiten Destillation der Rohprodukte herrührt.

Diese werden demnächst wie folgt verarbeitet: wenn das unreine Paraffin an einem kühlen Orte krystallisirt ist, wird es durch ein Filter (wie das Wallrath) vom Oel getrennt, dann stark ausgepresst, geschmolzen und nach dem Erkalten wieder abgepresst. Endlich wird es auf 200° C. erwärmt und mit $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ seines Gewichts starker Schwefelsäure einige Minuten gekocht, nach dem Abnehmen von der sauren Flüssigkeit mit Wasser oder schwacher Natronlauge ausgewaschen und dann ist es eine Handelswaare.

---

4) *Pyrogallussäure*

findet sich in dem *Holzessig* aus dem Condensationsapparat der Holzgasleuchtanstalten, welcher etwas eisenhaltig ist. Setzt man nach Pettenkofer (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 256) zu diesem Holzessig etwas Eisenoxydsalz, so wird er tief violett, eben so wenn man ihn mit Ammoniak versetzt. Durch essigsaures Bleioxyd kann man die färbende Substanz ausscheiden. Sie ist weiss, krystallisirt, reducirt bei gewöhnlicher Temperatur Silbersalze, schmilzt beim Erhitzen und sublimirt theilweis, kurz sie hat alle Reactionen der Pyrogallussäure.

Der rohe Holzessig enthält etwa 2 p. C. davon.

Diese Säure ist wahrscheinlich die Ursache, warum in den Färbereien das holzessigsaure Eisen dem gewöhnlichen essigsauren Eisen vorgezogen wird.

---

5) *Die Säuren des Rapsöls.*

In Bezug auf Websky's *Brassinsäure* (s. dies. Journ. LVIII, 449) bemerkt Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 133), dass ihre Eigenschaften ganz mit denen

der *Erucasäure*, die Darby (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIX, 1) aus dem fetten Senföl darstellt, übereinstimme. Die Analyse der letztern ergab als Formel $C_{44}H_{42}O_4$, während Websky für die Brassinsäure $C_{45}H_{43}O_4$ erhielt. Nun meint aber Städeler die berechnete Zusammensetzung nach $C_{44}H_{42}O_4$ stimme auch mit Websky's Zahlen sehr gut überein, ebenso die Analyse des Natronsalzes, in welchem Websky 8,5 p. C. Natron fand, während die Formel $\dot{N}aC_{44}H_{41}O_3$ 8,6 p. C. verlangt.

	Erucasäure.	Brassinsäure.		
C_{44}	78,11	78,12	78,24	78,40
C_{42}	12,43	12,52	12,63	12,54
O_4	9,46	9,36	9,13	9,06

Auch die flüssige Säure des Rapsöls scheint mit der des Senföls identisch zu sein, für deren Barytsalz Darby die Formel $\dot{B}aC_{38}H_{36}O_4$ giebt. Vielleicht ist dies $\dot{B}aC_{38}H_{35}O_3 + \dot{H}$ und dann würde diese Säure dieselbe Zusammensetzung wie die des Döglingthrans (s. dies. Journ. XLIII, 257) haben, aber nicht identisch mit ihr sein. Darby's Analyse des Barytsalzes stimmt aber auch mit der Formel $\dot{B}aC_{40}H_{37}O_3 + 2\dot{H}$ überein:

	Berechn.	Gefund.
C_{40}	60,71	60,57
H_{39}	9,87	9,81
O_5	10,11	9,74
$\dot{B}a$	19,13	19,88

und so wäre es möglich, dass die Senfölsäure $= \dot{H}C_{40}H_{37}O_3$ wäre. Dann gäbe es aus der Reihe der Säuren $C_nH_{n-2}O_4$ bis jetzt sechs:

Erucasäure	$C_{44}H_{42}O_4$
Döglingsäure	$C_{38}H_{36}O_4$
Oelsäure	$C_{36}H_{34}O_4$
Moringasäure	$C_{30}H_{28}O_4$
Damalursäure	$C_{14}H_{12}O_4$
Acrylsäure	$C_6\ H_4\ O_4$

denen vielleicht die Senfölsäure $C_{40}H_{38}O_4$ (?), die Säure, die Heintz aus dem Barytsalze der Walrathsäure abschied,

$C_{28}H_{26}O_4$ (?) und die Damolsäure $C_{26}H_{24}O_4$ (?) einzureihen sind. —

Da die Erucasäure (Brassinsäure), Rübölsäure und Döglingsäure durch salpetrige Säure, wie die Oelsäure, in isomere krystallinische Säuren übergehen, so kommt vielleicht diese Eigenschaft allen Gliedern der Reihe $C_nH_{n-2}O_4$ zu, sofern sie neben die Oelsäure gestellt werden können, und die andern krystallinischen Säuren derselben Formel, wie Campholsäure $C_{20}H_{18}O_4$ und Angelicasäure $C_{10}H_8O_4$, sind vielleicht neben Elaïdinsäure zu stellen.

---

6) *Volumenometrische Bestimmung des Kupfers und der Oxalsäure.*

Von Francis Leeshing.

(Chem. Gaz. 1853. Decbr. No. 268, p. 472.)

Die folgende Methode beruht auf der Eigenschaft der Kupferoxydsalze, in schwach saurer Lösung Jodkaliumstärkepapier schwärzlich zu färben. Wenn man daher neutrales oxalsaures Kali zu Kupferoxydsalzlösungen setzt, so zeigt das nicht mehr Schwarzwerden jenes Reagenspapiers die völlige Ausfällung des Kupferoxyds an.

79,35 Grm. reine krystallisirte Oxalsäure, $\dddot{C}+3\dot{H}$, sättigt man mit Kali ab und setzt die Lösung aus einem getheilten Rohr oder Alkalimeter zu der Kupfersalzlösung, jeder Theilstrich des gewöhnlichen Alkalimeters entspricht alsdann $^1/_2$ Gr. reinem Kupferoxyd. Natürlich kann auch umgekehrt eine Kupferlösung zur Titrirung der Oxalsäure dienen.

Folgende Vorsichtsmassregeln sind hierbei zu beobachten:

1) Die Kupferlösung darf nicht zu sauer und nicht zu verdünnt sein.

2) Es dürfen weder unterchlorigsaure noch salpetrigsaure, noch schwefligsaure oder Eisenoxydsalze anwesend sein, auch keine der genannten Säuren frei. Chlor und unterchlorige Säure zerstört man leicht durch Gallustinctur,

salpetrige Säure durch Harnstoff, schweflige Säure durch Salpetersäure.

Geringe Beimengungen von Kalkerde, Magnesia, selbst Zink- und Nickeloxyd sind ohne Einfluss, die beiden letztern fallen erst nach einiger Zeit.

---

7) *Analyse der schwer zerlegbaren Cyanverbindungen.*

Von Dr. P. Bolley.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 254.)

Bekanntlich sind viele Doppelcyanüre, wie die des Zinks, Eisens, Mangans, Nickels, Kobalts u. a. sehr schwer sowohl durch starke Säuren als auch durch Glühen zu zersetzen. Aber dieselben zerlegen sich leicht, wenn man sie mit Ammoniaksalzen, namentlich mit schwefel- und salpetersaurem Ammoniak (im Verhältniss von 3 : 1) glüht. Dies bewerkstelligt man zweckmässig in einer Retorte mit langhalsiger Vorlage und bei der Hitze gewöhnlicher Weingeistlampen. Die Flüssigkeit der Vorlage kann etwas mit übergerissenes Metall enthalten und wird daher abgedampft, geglüht, der Rückstand mit Salpetersäure erhitzt und zum Inhalt der Retorte gesetzt, welcher mit Wasser aufgelöst wird, wenn nöthig mit etwas Salpetersäure versetzt.

Ist die Mischung der Ammoniaksalze mit der zu zersetzenden Substanz recht innig gewesen, so erfolgt keine Detonation, selten kleine Verpuffungen, und in dem Retortenrückstand ist nie eine Spur Blausäure zu entdecken.

---

8) *Vorkommen von Fumarsäure in Corydalis bulbosa.*

Da Corydalis zur Familie der Fumariaceen gehörte, so lag die Vermuthung nahe, dass sich darin auch Fumarsäure finden würde. Dr. W. Wicke (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LXXXVII, pag. 225) behandelte daher etwa 3 Pfund Kraut nach der Vorschrift, die Winkler für Darstellung der Säure aus der Fumaria gegeben und bemerkt nur, dass man das Filtrat vom Bleiniederschlag nicht weggiessen solle, weil sich daraus nach einigen Tagen noch

eine reichliche Krystallisation von fumarsaurem Bleioxyd ausscheidet.

Aus der durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelsäure gewonnenen Lösung, die mit Kohle entfärbt wird, erhält man die Säure rein.

0,114 Grm. mittelst derselben dargestellten Silbersalzes gaben 0,1008 Grm. Chlorsilber = 70,14 p. C. Silberoxyd; die Rechnung verlangt 70,21 p. C.

Die Säure zeigt sonst alle Eigenschaften der Fumarsäure, namentlich sublimirt sie in schneeweissen Nadeln.

---

9) *Ueber Thalia.*

In einem Briefe an Dr. D. D. Owen theilt Genth (Sillim. Journ. 1854. Jan. Vol. XVII, No. 49, p. 130) Folgendes über die Untersuchung der neuen Erde Thalia mit:

„Ich habe eben die Versuche über Ihre neue Erde beendet und bin zu dem Schluss gelangt, dass sie nichts als Magnesia ist. Diese zeigt nämlich bisweilen gegen Reagentien ein so ungewöhnliches Verhalten, dass man sie wirklich für einen neuen Körper hält. Dasselbe begegnete mir bei den Analysen des Kämmererits (Rhodophyllits). Es ist möglich, dass die Beziehungen, die im Mineral existiren, nicht zerstört sind und dass Sie eine Lösung des Minerals vor sich haben, z. B. des Magnesia-Aluminats. Ich trennte beide durch essigsaures Kali, freie Essigsäure und kohlensaure Baryterde. Die einzige befremdende Erscheinung war, dass sie durch oxalsaures Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak niederfiel. Ich finde aber jetzt dieses bei allen Magnesia-Mineralien, die ich auf ähnliche Weise prüfe.

Aus dem oxalsauren Salz Ihrer Thalia bereitete ich die neue Erde. Mit Kobaltsolution gab sie vor dem Löthrohr eine fleischrothe Masse. Sie löste sich leicht in sehr verdünnten Säuren, fiel nicht durch Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak und gab die Reactionen der Magnesia. Das schwefelsaure Salz lieferte mit schwefelsaurem Ammoniak das wohlbekannte Doppelsalz in schiefen rhom-

bischen Prismen. Das reine schwefelsaure Salz mit 7 At. Wasser hatte Form, Ansehen, Geschmack und alle Reactionen des Epsom-Salzes; es enthielt 50,8 p. C. Wasser und 35,5 p. C. Schwefelsäure, war also schwefelsaure Magnesia.

Die Zusammensetzung des Minerals ist nach J. L. Smith's (a) und nach Reakirt's (b) und P. Keyser's (c) Analysen:

	a.	b.	c.
$\dddot{Si}$	45,66	44,07	44,66
$\dddot{Al}$	4,87	4,72	7,79
$\dddot{Fe}$	2,09	1,70	
$\dot{C}a$	3,07	3,75	26,60
$\dot{M}g$	22,10	21,49	
$\dot{K}$	0,15	—	0,12
		$\dot{N}a$	0,16

Demnach ist das Mineral Saponit.

---

10) *Untersuchung der sogenannten Hexenmilch.*

Das Secret aus der Brustdrüse eines männlichen Neugebornen, unter dem Namen Hexenmilch bekannt, wurde von J. Schlossberger (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 324) untersucht. Es reagirte alkalisch, zeigte unter dem Mikroskop die normalen Milchkügelchen, keine Colostrum- und Eiterkörper, gab starke Zuckerreaction mit Kupfersalz und Kali, gerann beim Erhitzen für sich nicht, dagegen durch Säuren und Lab. Herr Hauff fand bei der quantitativen Analyse:

96,75 Wasser,
0,82 Fett,
0,05 Asche,
2,83 Casein, Zucker und Extractivstoff.

---

11) *Ueber die Reaction der frischen Milch.*

Die Ansicht, welche in letzter Zeit allgemein Platz zu greifen angefangen, dass die frische normale Milch alka-

lisch reagire, scheint nach J. Schlossberger's neuen Versuchen (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 317) sehr viel Einschränkungen zu erleiden, ja sie behält nur für die menschliche Milch ihre völlige Gültigkeit. Vielleicht ist die Milch der andern Fleischfresser eben so gut normal sauer, als die des Menschen alkalisch.

Im Stuttgarter Gebärhaus wurden im Monat Mai und Juni 385 Proben Milch genommen, unter denen keine einzige sauer und 45 neutral reagirten, alle andern alkalisch. In der Klinik des Herrn Prof. Breit wurden unter 272 Beobachtungen nur 2 mit leichter saurer Reaction gefunden.

Dagegen reagirten unter 94 Proben Milch der Kühe zu Hohenheim 44 sauer, unter 46 Proben Stutenmilch 19 sauer. Bei Schafen wurde eben so oft saure als neutrale oder alkalische Milch, bei *Hunden und Katzen immer nur saure* beobachtet.

Die Reactionen wurden mit besonderer Sorgfalt beobachtet, die Milch nur ganz frisch unmittelbar aus dem Euter auf das Papier gespritzt oder in die eben gemolkene sofort das Papier eingetaucht.

Der Einfluss des Futters der Pflanzenfresser zeigte keine Entscheidung für das Vorwalten der einen oder andern Reaction. Denn

bei *Kühen*

a) Stallfütterung mit Heu, Spreu und Runkelrüben, war unter 20 Fällen die Milch 4 Mal schwach säuerlich, 1 Mal stark sauer;

b) Stallfütterung mit Topinambur und Futterroggen in 39 Fällen 8 Mal schwach sauer;

c) Stallfütterung mit grünem Futter (Klee) unter 35 Fällen 16 Mal schwach und 16 Mal stark sauer;

bei *Stuten* (zur Zeit des Abfohlens)

a) Stallfütterung, Hafer, Heu (April), unter 9 Fällen 1 Mal säurerlich;

b) „ „ „ (Mai), unter 11 Fällen kein Mal säuerlich;

c) Theilweiser Weidegang, Abends Heu, unter 9 Fällen 1 Mal sauer;

d) Voller Weidegang, ohne Heu, 6 Pfund Hafer täglich, unter 15 Fällen alle sauer;

bei *Mutterschaafen*

a) Morgens im Pferch untersucht, volle Weide, alle Milch (8 Fälle) sauer;

b) 1 — 8 Tage nach dem Lammen, ausschliessliche Stallfütterung, alle neutral oder nur zweifelhaft säuerlich;

c) 8—14 Tage nach dem Lammen, ausschliesslicher Weidegang, Nachts im Stalle, unter 8 Fällen 2 sauer;

d) bei ausschliesslicher *Grünfütterung* im Stalle alle *sauer*.

---

12) *Analyse von Gallensteinen*

aus der Blase eines 60jährigen Mannes.

v. Planta und Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 367) untersuchten diese Steine nach dem Verfahren von Hein (s. dies. Journ. XL, 47) und Sthamer (Pharm. Centralbl. 1849, 923) und fanden:

		I.	II.
Trockenverlust		4,89	5,02
In Alkohol löslich	Cholesterin	90,82	90,11
	verseifbares Fett	2,02	1,90
Rückstand	in NH_3 löslich	0,20	0,54
	„ „ unlöslich	1,35	1,56
Asche		0,28	0,33
In Wasser lösliche Stoffe		0,79	0,54

Sie hatten polyëdrische Gestalt, waren schwach gelblich gefärbt und enthielten im Innern eine braune körnige Substanz (Gallenfarbstoff-Kalk?) mit einzelnen freistehenden Cholesterinkrystallen.

Spec. Gew. von I. = 1,0814.

„ „ „ II. = 0,789 (war innerlich hohl).

---

13) *Die Schwefelquelle von Serneus im Prättigau (Graubündten)*

ist nach v. Planta und Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 364) folgendermassen zusammengesetzt:

	In 1000 Th.	Im Pfund=7680 Grn.
$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,2385	1,8321
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,1097	0,8420
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,0003	0,0027
$\dot{K}\dddot{S}$	0,0391	0,3005
$\dot{Na}\dddot{S}$	0,0447	0,3437
NaCl	0,0018	0,0142
$\dot{Na}\ddot{C}$	0,1026	0,7877
$\dddot{\bar{Al}}$	0,0012	0,0095
$\dddot{Si}$	0,0077	0,0596
$\ddot{\dddot{P}}$, $\dot{Ba}$, $\dot{Sr}$, F	Spuren	Spuren
Summe d. festen Bestandtheile	0,5460	4,1920
Direct bestimmt	0,5380	4,1318

Flüchtige Bestandtheile.

		1000 C.-C. enthalten C.-C.		32 Cub.-Zoll enthalten C.-Zoll.
$\ddot{C}$ in den zweifach $\ddot{C}$ Salzen	0,1625		1,2487	
$\ddot{C}$ wirklich frei	0,1323	69,00	1,0167	2,208
Sogen. freie $\ddot{C}$	0,2949	154,0	2,2654	4,928
HS	0,0004	0,287	0,0032	0,009

Die Quelle liefert in 1 Minute 45000 C.-C. Wasser. Temperatur am 5. und 6. Octbr. 1852 bei 10,5° und 7° Luftwärme = 7° R. Reagirt vorübergehend sauer, riecht stark nach Schwefelwasserstoff und setzt im Reservoir Schwefel ab. Zeigt sonst keinen besondern Geschmack. Spec. Gew. = 1,00073.

---

14) *Reines Kalihydrat*

bereitet man nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 373) am zweckmässigsten, indem man 1 Th. reinen Salpeter mit 2—3 Th. Kupfer, als dünnes Blech in kleinen Stücken zerschnitten, in einem eisernen Tiegel ½ Stunde mässiger Rothgluth aussetzt. Die erkaltete Masse

behandelt man mit Wasser, lässt in einem Cylinder klären und zieht die Lauge mit Heber ab.

Tiegel von Kupfer sind besser als von Gusseisen, weil dieses etwas Kohle (als $\ddot{C}$) und Si (als $\dddot{Si}$) an das Kali abgiebt.

Bei dem angeführten Process wird das Kupfer nur zu Oxydul und man kann dieses zu einer zweiten Schmelzung anwenden, indem man 1 Th. davon und 1 Th. metallisches Kupfer zu 1 Th. Salpeter nimmt.

---

15) *Zwei Kalksteine von Zizers (Graubündten)*

sind nach v. Planta und Kekulé (Ann. der Chem. und Pharm. LXXXVII, 366) in 100 Th. zusammengesetzt aus:

In Salzsäure löslich.

	I.	II.
$\dot{C}a\ddot{C}$	77,72	55,59
$\dot{M}g\ddot{C}$	0,84	1,15
$\dot{F}e\ddot{C}$	1,49	2,75
$\dddot{\bar{A}l}$	0,25	1,23
$\dot{M}n$ und $\dddot{\bar{M}n}$	0,09	Spur

In Salzsäure unlöslich:

	I.	II.
$\dddot{Si}$	16,79	35,23
$\dddot{\bar{A}l}$	0,48	1,76
$\dddot{\bar{F}e}$	0,97	0,41
$\dot{C}a$ und Verlust	0,35	0,38
$\dot{H}$	0,54	1,50 (zusammen)
Spuren Chlormetalle etc.	0,48	

I. ein schieferiger dunkelblaugrauer Kalk } dünne Zwischen-
II. „ blättriger „ „ } lager im Flysch bildend.

Beide brennen sich schmutzig gelb und sind sehr mager, werden als Cementzusatz zu Wasserbauten gebraucht. Spec. Gew. von I. = 2,72, von II. = 2,69.

Die Analyse der gebrannten Steine, worin Kalk und Magnesia aus dem ungebrannten Steine berechnet sind, giebt für 100 Th.:

	I.	II.
$\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}$	67,74	42,07
$\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}$	0,61	0,74
$\dddot{\mathrm{F}}\mathrm{e}$	3,10	2,79
$\dddot{\mathrm{A}}\mathrm{l}$	1,42	1,58
$\dddot{\mathrm{S}}\mathrm{i}$	3,46	3,22
Sand	23,64	50,02
Chlormetalle etc.	0,03	—

---

16) *Phosphortitan*

ist nach Easter (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 375) eine graue, halbmetallisch glänzende Substanz, welche zurückbleibt, wenn Titanchlorid und Phosphorwasserstoff durch ein glühendes Glasrohr geleitet werden. Es zeichnet sich die Verbindung aus durch den blendenden Glanz, mit welchem sie auf schmelzendem Salpeter oder chlorsaurem Kali verbrennt.

Durch Glühen eines Gemenges von Titansäure, Phosphorsäure und Kohle im Kohlentiegel bei Nickelschmelzhitze bildete sie sich nicht.

---

17) *Campher aus Sassafrasöl*

erhielt Faltin (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 376), als er das mit Chlorgas behandelte Oel mit Kalkmilch neutralisirte und destillirte. Ohne Einwirkung von Chlor konnte kein Campher erhalten werden. Der Campher war in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem gewöhnlichen Campher völlig identisch.

Bekanntlich gehört der Sassafrasbaum auch zu den Laurineen.

LXII.
Ueber das Aluminium.

Von

H. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 279.)

„Bekanntlich hat Wöhler Aluminium in Gestalt eines Pulvers erhalten, als er das Chlorür mit Kalium behandelte. Aendert man das Verfahren Wöhler's in geeigneter Weise ab, so kann man die Zersetzung des Chloraluminiums so reguliren, dass eine Weissglühhitze erzeugt wird, die hinreicht, um die Theilchen des Metalls zu Kügelchen zusammenzuschmelzen. Erhitzt man die aus Metall und Chlornatrium (es ist besser Natrium anzuwenden), bestehende Masse in einem Porzellantiegel bis zum lebhaften Rothglühen, so entweicht der Ueberschuss des Chloraluminiums, und es bleibt eine sauer reagirende Salzmasse zurück, in welcher sich mehr oder minder grosse Kügelchen von vollkommen reinem Aluminium finden.

Dieses Metall ist eben so weiss als Silber, und in hohem Grade ductil und hämmerbar. Wenn man es bearbeitet fühlt man jedoch, dass es mehr widersteht, und man darf vermuthen, dass es hinsichtlich der Zähigkeit dem Eisen nahe kommt. Es wird durch Hämmern gehärtet, und durch Ausglühen erhält es seine Weichheit wieder. Sein Schmelzpunkt liegt dem des Silbers nahe. Seine Dichte ist 2,56. Man kann es an der Luft schmelzen und giessen, ohne dass es sich merklich oxydirt. Es leitet die Wärme sehr gut.

Das Aluminium ist an trockner oder feuchter Luft vollkommen unveränderlich; es wird nicht matt, sondern bleibt neben frisch geschnittenem Zink und Zinn glänzend, während letztere ihren Glanz verlieren. Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf dasselbe ein. Kaltes Wasser ist ebenfalls ohne Einfluss, auch kochendes Wasser macht es nicht blind. Verdünnte oder concentrirte Salpetersäure und ver-

dünnte Schwefelsäure reagiren in der Kälte ebensowenig auf dasselbe. Sein eigentliches Lösungsmittel ist Salzsäure, welche unter Wasserstoffentwicklung Aluminiumsesquichlorür bildet. Erhitzt man das Metall in Salzsäuregas bis zum Rothglühen, so bildet sich trocknes, flüchtiges Sesquichlorür.

Ein Metall, welches weiss und unveränderlich wie Silber ist, sich an der Luft nicht schwärzt, schmelzbar, hämmerbar, ductil und zähe ist, und welches ausserdem die vorzügliche Eigenschaft besitzt, leichter zu sein als Glas, würde offenbar sehr grosse Dienste thun, wenn man es leicht gewinnen könnte. Bedenkt man ferner, dass dieses Metall in beträchtlichen Mengen vorkommt, dass der Thon sein Erz ist, so muss man wünschen, dass es in Anwendung gebracht werde. Und ich hoffe, dass dies geschehen wird, denn das Chloraluminium wird bei hoher Temperatur von gewöhnlichen Metallen sehr leicht zersetzt, und ein derartiger Versuch, welchen ich gegenwärtig im Grossen ausführe, wird die Frage vom praktischen Gesichtspunkt aus lösen*).

Nachschrift der Redaktion.

Die vorstehenden Angaben des Herrn Deville enthalten wesentlich nur das was wir durch Wöhler's Untersuchungen über das Aluminium bereits seit 1845 wissen. (Dies. Journ. XXXIV, 354 aus dem Göttinger Gel.-Anz. 36. Stück. 1845 u. Ann. d. Chem. u. Pharm. LIII, 422.) Fast scheint es, dass Herr Deville nur die frühere Arbeit Wöhler's vom Jahre 1827, Pogg. Ann. XI, 146, gekannt habe. Er würde sonst nicht haben sagen können, dass Wöhler das Metall nur in pulverförmigem Zustande erhalten habe, während derselbe doch ganz bestimmt die Schmelzbarkeit und die

*) Beim Vortrage der Deville'schen Notiz beantragte Herr Thenard, dass die Akademie, um die Ausführung dieser Arbeit zu beschleunigen, die erforderlichen Gelder zur Disposition Deville's stelle. Der Antrag wurde der Administrativ-Commission zur Prüfung übergeben.

Hämmerbarkeit des Metalls beschreibt, von „ausgeplatteten Stückchen“ spricht u. s. w. Neu würde nur die Reduction durch andere Metalle als Kalium oder Natrium sein, allein diese neue Art der Reduction wird nur am Schlusse der Abhandlung beiläufig erwähnt und die Angaben Deville's scheinen sich durchaus nur auf Aluminium zu beziehen, das nach Wöhler's Methode dargestellt ist. Worin die Abweichungen in einigen Angaben über das Verhalten des Aluminiums ihren Grund haben, müssen neue Versuche lehren.

In der Sitzung der Pariser Akademie vom 20. Febr. d. J. hat ein Herr Schratz brieflich zu Gunsten seines Oheims Völher (*en faveur de son oncle M. Völher*) die Methode der Reduction des Aluminiums reclamirt.

Herr Prof. Wöhler in Göttingen hat, wie die Redaktion aus sicherer Quelle weiss, weder an dieser Reclamation Antheil, noch ist er ein Onkel des Herrn Schratz. Diese Mittheilung dürfte in sofern nicht überflüssig sein, als Hr. Dumas bei Gelegenheit der Schratz'schen Reclamation folgende Bemerkungen gemacht hat.

„Was die Darstellung des Aluminiums anlangt, so irrt sich der Verf. des Briefes, denn Herr Deville bestätigt in der Notiz der *Compt. rend.*, dass, so wie ich es angezeigt hatte, die gewöhnlichen Metalle das Chloraluminium zersetzen. Er wird später die Details seiner Versuche veröffentlichen.“

„Was die Entdeckung des Aluminiums anbetrifft, wer hat den Gedanken gehabt, die unbestreitbaren Rechte des Herrn Wöhler zu bezweifeln? Was man behauptet, ist: dass Herr Deville, nachdem er das Aluminium leicht rein erhalten, constatirt hat 1. dass das Metall sich schmelzen und in Barren giessen lässt, ohne sich zu oxydiren 2. dass es sich sehr gut unter dem Hammer bearbeiten lässt, dass es sich unter der Walze wie Silber und im Drahtzuge wie Eisen verhält, 3. dass es durch Ausglühen nicht verändert wird. In allen diesen Beziehungen hat er der Industrie die Existenz eines neuen, für nützliche Anwendungen geeigneten Metalls enthüllt, dessen Erze überall

in Menge vorkommen, und dessen Ausscheidung, welche leichter ist als man glaubte, von nun an die ernstesten Bestrebungen anregen wird.“

„Wenn die Aufmerksamkeit sich nicht früher nach dieser Richtung hingewendet hat, so hat dies darin seinen Grund, dass nach Wöhler's Arbeiten von 1828 und 1846 das Aluminium, welches der berühmte Chemiker erhalten hatte, der Hitze einer Eisenprobe ohne zu schmelzen widerstand. Herr Deville glaubt, dass das so strengflüssige Aluminium Wöhler's und das seinige, welches mit so grosser Leichtigkeit und Regelmässigkeit schmilzt, sich dadurch von einander unterscheiden, dass das seinige vollkommen rein ist.“

„Ich wiederhole: Wöhler hat das Aluminium entdeckt aber Deville glaubt es reiner erhalten und seine vortrefflichen Eigenschaften in industrieller Beziehung entdeckt zu haben.“

So weit Herr Dumas. Seine Bemerkungen geben Stoff zu mehreren Gegenbemerkungen. Dass das Aluminium ein silberweisses, ductiles und *leicht schmelzbares*, namentlich schon in der Löthrohrflamme schmelzbares Metall ist, hat bereits Wöhler 1847 nachgewiesen. S. d. o. a. Abh. Dass man Barren (*lingots*) daraus giessen könne, hat er zwar nicht angegeben, die Möglichkeit aber, aus einem schmelzbaren Metalle, wenn man hinreichende Mengen davon hat, Barren zu giessen, dürfte zu nahe liegen, als dass Herr Deville die Entdeckung derselben zu beanspruchen geneigt sein wird. Zur Zeit scheinen übrigens die fraglichen Barren nur noch in der Idee zu existiren.

Die Behauptung, dass Wöhler sein Aluminium unschmelzbar gefunden, und durch die Angabe, es habe selbst der Hitze einer Eisenprobe wiederstanden, die Aufmerksamkeit von der technischen Wichtigkeit des Aluminiums abgeleitet habe, beruht auf einem merkwürdigen Missverständnisse. Unmöglich kann Herr Dumas das Original der Wöhler'schen Abhandlung oder eine vollständige treue Uebersetzung derselben gelesen haben. Wöhler sagt nämlich, nachdem er die *gelungenen* Versuche zur Schmelzung des

Aluminiums beschrieben hat, es sei nicht gelungen pulverförmiges Aluminium bei einer Temperatur worin Roheisen schmilzt, *in wasserfreiem Borax* zusammenzuschmelzen. Das Aluminium war *verschwunden* und der Borax in eine schwarzbraune Schlacke verwandelt, gefärbt wahrscheinlich durch reducirtes Bor. „Indess wäre es denkbar," sagt Wöhler dabei, „dass der Versuch zum Theil auch aus dem Grunde misslang, weil wahrscheinlich geschmolzenes Aluminium specifisch leichter ist als geschmolzener Borax, sich daher auf seine Oberfläche begab und hier verbrannte."

Es bedarf nicht der Bemerkung, dass die auf dieses gewaltige Missverständniss gegründete Annahme, Wöhler's Aluminium sei unrein gewesen, mit der Aufklärung desselben fällt. Möglicherweise könnte sich sogar die geringere Oxydabilität, welche Deville an seinem Aluminium fand, daraus erklären, dass es minder rein gewesen wäre als das von Wöhler dargestellte.

Zugleich mit der Schratz'schen Reclamation wurde der Pariser Akademie eine Notiz von Chapelle vorgelegt über ein Verfahren, durch welches man aus dem Thone Aluminium in Kügelchen soll erhalten können. Der Verf. verfuhr auf folgende Weise. Gepulverter natürlicher Thon wurde mit Kochsalz und Holzkohlenpulver gemengt und in einen irdenen Tiegel im Kohlenfeuer erhitzt ohne die Weissglühhitze zu erreichen. Nach dem Erkalten fand sich im Tiegel eine aufgeblähte Schlacke, in der sich kleine silberweisse Kügelchen von $^1/_2$ Millim. Durchmesser fanden. Diese Kügelchen liessen sich im Achatmörser leicht ausplatten ohne einzureissen wie Blei. Sie sind unlöslich in kalter Salpetersäure und Salzsäure. Mit letzterer auf 60° erhitzt werden sie unter Wasserstoffentwicklung angegriffen. Die Lösung ist farblos und giebt mit Ammoniak einen weissen gelatinösen Niederschlag von Thonerde.

LXIII.
Ueber essigsaure und andere Verbindungen der Thonerde.

Von
Walter Crum.

(Quarterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VI, p. 217.)

Die durch eine grosse Anzahl sorgfältiger analytischer Untersuchungen gewonnenen Resultate über Thonerdeverbindungen lassen sich im Folgenden zusammenfassen.

1. Eine neutrale essigsaure Thonerde, $\dddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}_3$, scheint nicht zu existiren. Die Lösung, welche entsteht wenn $\dddot{\text{Al}}\dddot{\text{S}}_3$ völlig durch Bleizucker zersetzt wird, scheint eine Mischung von $\dddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}_2$ mit freier Essigsäure zu enthalten.

2. Wenn concentrirte Lösungen von $\dddot{\text{Al}}\dddot{\text{S}}_3$ und überschüssigem $\dot{\text{Pb}}\bar{\text{A}}$ vermischt werden, so erhält man aus dem Filtrat nach Entfernung des Bleies und der Schwefelsäure beim freiwilligen Verdunsten eine *unlösliche essigsaure Thonerde*, $\dddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}_2 + 5\dot{\text{H}}$, welche in porzellanartigen Platten sich vom Gefäss löst. Erhitzt man aber die Lösung, aus welcher dieses Salz sich ausschied, so fällt sogleich ein schweres weisses Pulver zu Boden, $\dddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}_2 + 2\dot{\text{H}}$. Wird das Salz mit 2 At. Essigsäure längere Zeit mit 200 Th. Wasser gekocht, so zerlegt es sich in ein lösliches Salz, freie Essigsäure und *Thonerdehydrat*, $\dddot{\text{Al}}\dot{\text{H}}_2$, welches durch sehr geringe Mengen verschiedener Säuren und Salze als Coagulum aus der Flüssigkeit gefällt werden kann.

3. Wenn eine Lösung von essigsaurer Thonerde bei niedriger Temperatur schnell verdunstet wird, so scheidet sich $\dddot{\text{Al}}\bar{\text{A}}_2 + 4\dot{\text{H}}$ aus, welche in Wasser wieder vollkommen löslich ist, und bei fortgesetztem Sieden sich wie die vorige Verbindung in Thonerdehydrat u. s. w. zerlegt, ohne dass sich etwas Unlösliches ausscheidet. Die bemerkenswertheste Eigenschaft dieses durch Kochen umgewandel-

ten Salzes ist die, dass seine Lösung nicht mehr als Beizmittel wirken kann; Quercitron-Absud coagulirt zwar die Lösung, aber der Niederschlag ist nicht gefärbt. Ebenso verhalten sich Abkochungen von Campeche-, Brasilienholz u. a.

4. Das Thonerdehydrat, bei 100° getrocknet $\ddot{A}l\dot{H}_2$, ist unlöslich in starken Säuren, aber löslich in Essigsäure und reinem Wasser. Siedende Kalilösung verwandelt es nach einiger Zeit in das gewöhnliche Hydrat $\ddot{A}l\dot{H}_3$.

5. Wird eine Lösung von $\ddot{A}l\bar{A}_3$ und $\dot{K}\dddot{S}$ erwärmt, so bildet sich bei 32° C. ein gallertartiger Niederschlag $\ddot{A}l_2\dddot{S} + 10\dot{H}$, der in kalter Essigsäure löslich ist. Er stellt getrocknet eine harte, halbdurchsichtige, leicht pulverisirbare Masse dar.

6. Wird essigsaure Thonerde mit Chlornatrium vermischt, so scheidet sich im Wasserbade ein sehr feiner Niederschlag aus, der 44,66 p. C. Thonerde, 21,96 Essigsäure, 5,51 Salzsäure, 25,90 Wasser und 1,97 Chlornatrium enthält.

7. Das essigsaure Eisenoxyd verhält sich nicht der essigsauren Thonerde analog, sondern wenn $\ddot{F}e\bar{A}_2$ gekocht wird, so trennen sich Säure und Basis völlig von einander.

LXIV.

Chemische Untersuchung des Uranpecherzes von Przibram in Böhmen.

Von

Carl Ritter von Hauer.

(Aus dem Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt. 4. Jahrg. 1853. I. Vierteljahr. S. 105.)

Die Pechblende von Przibram wurde von Herrn Prof. Breithaupt ihres hohen specifischen Gewichtes wegen

unter dem Namen *Pittinus ponderosus*, Schweruranerz, als eine besondere Varietät des Uranpecherzes ausgeschieden*), doch ist ihre allfällige Verschiedenheit in chemischer Beziehung bisher nicht ausgemittelt worden.

Ich fand Veranlassung, im chemischen Laboratorium der k. k. geologischen Reichsanstalt eine Analyse derselben auszuführen, zu welchem Behufe mir aus der Sammlung daselbst mehrere Stücke überlassen wurden.

Nach Breithaupt, dem Stücke aus der Annagrube zu Przibram vorlagen, ist das Vorkommen des Minerals derb, nierenförmig, Bruch muschlig, uneben, von Spaltbarkeit keine Spur. Die begleitenden Gangarten sind Eisenspath, Braunspath, gemeiner Eisenkies, feinkörniger Bleiglanz und dichter Chlorit. Er giebt das specifische Gewicht zu 8,026 an, während jenes des Uranpecherzes von Joachimsthal und den übrigen Localitäten = 6,4 — 6,6 ist. Ich habe jedoch als das specifische Gewicht des Przibramer Minerales nur 7,746 — 7,791, im Mittel 7,7685 gefunden. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass dieses höhere specifische Gewicht von einem gewissermassen dichteren Zustande herrühren möchte, da die chemische Zusammensetzung eine geringe Verschiedenheit von jener des Joachimsthaler Uranerzes zeigte, und dass daher die Härte desselben auch grösser sein würde, als jene des gewöhnlichen Uranpecherzes, welche Ansicht neuerlichst Herr Dr. Kenngott in einer Abhandlung über das Verhältniss zwischen specifischem Gewicht, Härte und Atomgewicht isomorpher Minerale veröffentlichte**). In der That bestätigte sich dieses auch. Herr Dr. Kenngott bestimmte auf mein Ersuchen die Härte beider Varietäten und fand jene des Uranpecherzes von Joachimsthal = 4,5 — 5,5, jene des Przibramer = 5,5 — 6,0. Es enthält das Mineral als eine amorphe Substanz viele fremde Beimengungen, namentlich ist dasselbe von sehr feinen weissgrauen Blättchen vielfach durchzogen, welche, Adern bildend, auch den

---

*) S. dies. Journ. Bd. XII, S. 184.

**) Dr. G. A. Kenngott, Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt. 3. Jahrg., 4. Heft, S. 104.

kleinsten Stücken anhaften, und mechanisch nicht vollkommen davon getrennt werden können. Dr. Kenngott hält diese Blättchen, welche viel weicher sind als das eigentliche Mineral, und aus Blei, Schwefel und Antimon znsammengesetzt sind, für eine besondere Mineralspecies, welche in die Reihe des Plagionit, Boulangerit, Jamesonit u. s. w. gehören dürfte. Doch gelang es nicht, so viel davon abzulösen, um eine genaue quantitative Analyse damit vornehmen zu können. Die zur Analyse gewählten Stücke zeigten sich, mit Ausnahme der erwähnten Verbindung, unter der Loupe frei von fremden Beimengungen. Die qualitative Analyse gab einen Gehalt an Uran, Blei, Eisen, Antimon, Schwefel, Kieselerde, Kalk, Magnesia, Kohlensäure und Wasser. Das Eisen ist als Oxydul vorhanden, in sofern die Lösung in Chlorwasserstoffsäure, mit Schwefelcyankalium keine Reaction giebt, während dieselbe nach einem Zusatze von Salpetersäure allsogleich eintritt. Das Mineral ist gleich dem Joachimsthaler in heisser concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff vollkommen löslich, und es scheidet sich hierbei die Kieselsäure gallertartig aus, wie dies schon von Klaproth, gelegenheitlich der von ihm ausgeführten Analyse des Uranpecherzes von Joachimsthal, erwähnt wurde*). Der Gehalt derselben ist sehr veränderlich. Das gepulverte Mineral nimmt beim Glühen unter Luftzutritt eine braunrothe Farbe an und zeigt eine Gewichtszunahme von 1,27 — 1,58, im Mittel von 1,42 p. C. Es ist dann in Säuren wenig löslich, wird aber durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron auch in sehr verdünnter kalter Chlorwasserstoffsäure vollständig löslich. Bei der Trennung der einzelnen Bestandtheile wurde im Wesentlichen der Gang befolgt, welchen Rammelsberg bei Untersuchung des Uranpecherzes von Joachimsthal einschlug**). Eine hinreichende Menge des gereinigten Minerales wurde gepulvert und gemengt, um eine homogene Masse zu erzielen, und es wurden alle im Folgenden angegebenen Be-

---

*) Beiträge II, S. 197.

**) Poggendorff's Annalen, Bd. LIX, S. 35.

stimmungen an gewogenen Partien derselben Menge ausgeführt. Ein Theil wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, von der ausgeschiedenen Kieselerde abfiltrirt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, Blei und Antimon gefällt, welche letztere durch Schwefelammonium getrennt wurden. Das Schwefelblei wurde durch rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure in schwefelsaures Bleioxyd übergeführt und als solches gewogen, das Antimon aber aus seiner Lösung in Schwefelammonium durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gefällt, und aus seinem Gehalte an Schwefel bestimmt. Nach Vertreibung des freien Schwefelwasserstoffes wurde die Hauptlösung dann mit Salpetersäure zur Oxydirung von Uran und Eisen versetzt; Eisen und Kalk mit kohlensaurem Ammoniak, und Uranoxyd, nach Entfernung der Kohlensäure, mit Aetzammoniak gefällt. Im Filtrate hiervon befanden sich noch geringe Quantitäten von Kalk und Magnesia, welche nach den bekannten Methoden abgeschieden wurden. Wasser, Schwefel und Kohlensäure bestimmte ich in besonderen Quantitäten, und zwar ersteres durch Auffangen in einem Chlorcalciumrohre; den Schwefel, indem das Mineral zu diesem Behufe in Königswasser aufgelöst wurde, als schwefelsauren Baryt; endlich die Kohlensäure in dem von Fresenius angegebenen Apparate*). Als procentische Zusammensetzung ergab sich:

	1.	2.	im Mittel.
Uranoxydoxydul	80,69	80,35	80,52
Blei	6,21	5,93	6,07
Eisenoxydul	2,89	2,83	2,86
Antimon	1,93	2,26	2,09
Schwefel	1,06	1,30	1,18
Kieselsäure	1,93	1,65	1,79
Kalkerde	3,00	2,95	2,97
Talkerde	0,57	0,71	0,64
Wasser	0,40	0,56	0,48
Kohlensäure	0,79	1,00	0,89
	99,47	99,54	99,49

Es ist im Vorstehenden das Uran als Oxydoxydul berechnet worden, da das Verhalten des Minerals gegen Reagentien bezüglich des Urans vollkommen identisch mit

*) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse von Fresenius 1845, S. 209.

jenem von Joachimsthal ist, welches zuerst von Klaproth untersucht wurde, der aber das Uran darin als Oxydul betrachtete*), so wie auch Karsten**) in jenem von Johann Georgenstadt. Die neuesten Untersuchungen von Rammelsberg haben jedoch mit Gewissheit dargethan, dass die Pechblende im reinsten Zustande als Uranoxydoxydul UrO + Ur_2O_3 zu betrachten sei. und er berechnet auch demgemäss die von ihm ausgeführte Analyse des Joachimsthaler Uranpecherzes***), welche des Vergleiches wegen hier angeführt werden soll.

Er fand in 100 Theilen:

Uranoxydoxydul	79,148	
Blei	6,204	
Wismuth	0,648	(blei- und kupferhaltig)
Eisen	3,033	
Arsen	1,126	
Kalkerde	2,808	
Talkerde	0,457	
Kieselsäure	5,301	
Wasser	0,362	
	99,087	

Es lag allerdings die Vermuthung nahe, das hohe specifische Gewicht des Przibramer Uranerzes dadurch zu erklären, dass das Uran in selbem als Oxydul enthalten sein möchte, und die auffallend hohe Gewichtszunahme desselben beim Glühen scheint dieses zu bestätigen, wie die folgende Rechnung zeigt. Wasser und Kohlensäure werden jedenfalls durch das Glühen ausgetrieben, ebenso wird Antimon dadurch bis auf geringe Spuren verflüchtigt, während der Schwefel zum grössten Theile, wie eine Untersuchung des geglühten Erzes erwies, zurückbleibt. Bringt man die oben im Mittel angegebenen Mengen für:

Wasser	0,48	p. C.
Kohlensäure	0,89	,,
Antimon	2,09	,,
Summa	3,46	p. C.

nebst der gefundenen mittleren Gewichtszunahme von 1,42 p. C. in Rechnung, so beträgt die Gewichtszunahme beim Glühen respective 4,88 p. C., was sehr genau der

*) Beiträge II, S. 197.

**) Poggendorff's Annalen, Bd. XXVI, S. 491.

***) A. a. O. Bd. LIX, S. 35.

Gewichtsmenge Sauerstoff entspricht, welche Uranoxydul und Eisenoxydul aufnehmen müssten, um in Oxyde verwandelt zu werden. Man müsste in diesem Falle annehmen, dass das Uranoxydul beim Glühen in Verbindung mit den ihm natürlich beigemengten Erden in Oxyd verwandelt werde, weil jede Oxydationsstufe des Urans für sich beim Glühen an der Luft stets Uranoxydoxydul giebt, wie Peligot nachgewiesen hat*). Es sind nämlich die oben im Mittel angegebenen 80,52 p. C. Uranoxydul = 77,48 p. C. Uranoxydul = 82,05 p. C. Uranoxyd und 2,86 p. C. Eisenoxydul = 3,17 p. C. Eisenoxyd. Es erfordern also: 77,48 p. C. Uranoxydul 4,56 p. C., und 2,86 p. C. Eisenoxydul 0,31 p. C., in Summa 4,87 p. C. Sauerstoff, um in Oxyd verwandelt zu werden, was der oben berechneten Gewichtszunahme von 4,88 p. C. genau entspricht.

Allein es ist gewiss, dass unter dieser Annahme stets ein Abgang von etwas über 3 p. C. in der Analyse entstehen würde. Auch basirt diese Rechnung zum Theile auf der genauen Bestimmung der Kohlensäure und des Wassers, und die dafür angegebenen Zahlen sind, wie sich von selbst versteht, in einer so complicirt zusammengesetzten Verbindung nur annähernd richtig. Man müsste, um den Verlust, der durch Annahme des Urans als Oxydul entsteht, das Blei als Oxyd, Kalk und Magnesia als kohlensaure Verbindungen berechnen, was aber weit mehr Kohlensäure erfordert, als durch directe Bestimmung gefunden wurde, so dass unter der Annahme das Mineral enthalte wirklich diese Menge Kohlensäure, die nach obiger Art berechnete Gewichtszunahme von der erforderlichen Menge Sauerstoff stark differiren würde. Es ist demnach weit wahrscheinlicher, dass der Grund des hohen specifischen Gewichtes einzig und allein in einem compacteren Aggregationszustande des Przibramer Uranpecherzes zu suchen sei, dass die Gewichtszunahme beim Glühen auf einer Verwandlung des Oxydoxyduls in Uranoxyd beruht, und dass seine chemische Zusammensetzung im reinsten

*) Gmelin's Handbuch der Chemie 5. Auflage, II. Bd., S. 588.

Zustande jener des Uranerzes von Joachimsthal ($UrO + Ur_2O_3$) gleiche.

Die geringe Menge Schwefel endlich, welche das Mineral enthält, dürfte nur in der Anfangs erwähnten beigemengten Blei-Antimonverbindung bestehen und das überschüssige Blei ist vielleicht als Uranoxyd-Bleioxyd vorhanden, wie dies Rammelsberg im Joachimsthaler Uranpecherze, welches gar keinen Schwefel enthält, vermuthet.

LV.
Ueber fabrikmässige Darstellung von Urangelb.

Von

Adolf Patera.

(Im Auszuge a. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Bd. XI, 842.)

Die vom Verf. aufgearbeiteten Erze stammten von Joachimsthal und waren mit vielen das Uranpecherz begleitenden Mineralien verunreinigt. Sie enthielten durchschnittlich 45 p. C. Uranoxyd-Oxydul, ausserdem Arsen, Antimon, Schwefel, Blei, Wismuth, Eisen, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt etc., in wechselnden Mengen.

Das feingepulverte Erz wurde mit ebenfalls feingepulvertem Kalkstein im Flammofen geröstet bis das Uranoxyd-Oxydul vollkommen in Uranoxyd-Kalk verwandelt war. Dieses ist nun in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich. Die Lösung fand in hölzernen Bottichen unter häufigem Umrühren Statt und gelang so vollkommen, dass der Rückstand, welcher beiläufig das halbe Gewicht der angewandten Masse hatte, nur mehr 12 Loth Uranoxyd-Oxydul im Centner enthielt, was kaum einem halben p. C. entspricht.

Die schön grün gefärbte Lösung von schwefelsaurem Uranoxyde wurde nun mit einer Auflösung von Soda in Wasser versetzt. Durch das kohlensaure Natron wird anfangs das Uran mit den übrigen in geringerer Menge in

der Lösung enthaltenen Metallen und Erden gefällt; in einem Ueberschusse von diesem Salze jedoch löst sich das Uranoxyd ziemlich frei von Verunreinigungen; es scheidet sich ein Niederschlag von Eisen, Mangan, Kalk etc. ab, welcher noch etwas Uranoxyd enthält, dieser Niederschlag wird nun nochmals mit Soda ausgekocht mit Wasser gewaschen, und enthält dann nur noch Spuren von Uranoxyd. Die Lösung des Uranoxydes in Soda wird nun mit Schwefelsäure versetzt, so lange ein Aufbrausen zu bemerken ist; die klare Lösung trübt sich dabei. Das kohlensaure Uranoxyd-Natron wird zersetzt und es scheidet sich wasserhaltiges zweifach uransaures Natron ab, welches in leinenen Spitzbeuteln abfiltrirt, ausgepresst und gewaschen wird. Das ausgewaschene und getrocknete Produkt wird gepulvert und in Packete verpackt. Das gewonnene Salz ist vorzüglich rein, es ist nach der Formel Na, $2UO_3 + 6HO$ zusammengesetzt, dieselbe Formel erhält man auch aus den Analysen des Eliasits (Haidinger) und des Gummi-Erzes (Breithaupt), wenn man die Verunreinigungen weglässt. Das Gummi-Erz enthält statt Natron, Kalk, der Eliasit Kalk und Magnesia.

Es wurden im Verlaufe dieses Jahres in Joachimsthal nach der beschriebenen Methode über 15 Centner Urangelb dargestellt. Dasselbe ist bedeutend reiner als das gewöhnlich im Handel vorkommende, und ist zur Fabrikation der gelben Gläser nach Angabe mehrerer Glasfabriken ganz vorzüglich geeignet. Es ist wohl das erste Mal, dass dieser seltene Stoff in so grosser Quantität wirklich fabrikmässig dargestellt wurde, da nach den früher gebräuchlichen Methoden schon wegen Anwendung concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, und dadurch bedingtem Gebrauch porzellanener und gläserner Apparate nur geringe Erzquantitäten verarbeitet werden konnten, während nach dem eben mitgetheilten Verfahren, durch das vorhergehende Rösten mit Kalk das Erz so aufgeschlossen wird, dass es in verdünnter Schwefelsäure löslich wird, was Anwendung hölzerner Bottiche gestattet und somit einen fabrikmässigen Betrieb ermöglicht.

LXVII.
Untersuchungen über Wismuthäthyl und Quecksilberäthyl.

Von

Friedrich Dünhaupt.

(Aus der an der Universität zu Breslau vertheidigten Inaugural-Dissertation des Verf.)

Das Wismuthäthyl, welches im Jahre 1851 von Löwig entdeckt und in dem darauf folgenden Jahre von Breed in dem chemischen Laboratorium zu Zürich einer etwas näheren Untersuchung unterworfen wurde*), zeigt so eigenthümliche chemische und physikalische Verhältnisse, dass eine genauere Kenntniss dieser Substanz wünschenswerth erschien.

Der Verf. hat die folgende Untersuchung auf Veranlassung und unter dem Beirath des Herrn Prof. Löwig ausgeführt.

Darstellung des Wismuthäthyls.

Bei der Darstellung des Wismuthäthyls wurde dieselbe Methode befolgt, welche Breed bereits angegeben hat; ich glaube jedoch noch einige Bemerkungen über diesen Gegenstand machen zu müssen.

Was zunächst die Darstellung des Wismuth-Kaliums anbetrifft, so ergab sich als bestes Verhältniss der Mischung ein Gemenge von 5 Theilen Wismuth auf 4 Theile Weinstein; war das Wismuth sehr schwefelhaltig, so wurde es vor der Anwendung zur Entfernung der Unreinigkeiten mit einer kleinen Menge Salpeter und kohlensaurem Natron geschmolzen. Es wurden gewöhnlich 2 Pfund Wismuth zur Darstellung angewandt; dasselbe wurde fein gepulvert und mit der verhältnissmässigen Menge gereinigten Weinsteins innig gemengt. Man erhitzt zuerst das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel so rasch als dieses

*) S. dies. Journ. LVI, 341.

möglich ist, ohne ein Uebersteigen der Masse befürchten zu müssen, steigert nach beendigter Verkohlung die Hitze rasch bis zum starken Rothglühen, und erhält diese so lange, bis man wahrnimmt, dass die Masse völlig niedergeschmolzen ist und ohne Aufblähen ruhig im Tiegel fliesst; eine zu hohe Temperatur muss vermieden werden, weil sonst eine zu grosse Menge von Kalium dampfförmig entweicht. Die Hitze wird jetzt sogleich ermässigt und der Tiegel im geschlossenen Ofen langsam erkalten gelassen; die ganze Operation muss längstens in 80 Minuten beendigt sein. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zerschlagen; die Legirung ist gewöhnlich, je nach der Reinheit der angewandten Materialien, mit einer Schicht bedeckt, welche aus Schwefelkalium besteht und die übrigen Unreinheiten des Materials enthält; die Kohle ist immer vollständig verschwunden. Das Wismuth-Kalium wird von dieser Masse getrennt, in grosse Stücke zerschlagen und in gut schliessenden Gefässen, mit trocknem Sande bedeckt, aufbewahrt; dasselbe besitzt für den vorliegenden Zweck die geeignetste Beschaffenheit, wenn es lebhaften Metallglanz zeigt, kleinkörnig krystallinisch und leicht pulverisirbar ist. In Wasser gebracht, muss es sogleich eine lebhafte Entwicklung von Wasserstoffgas veranlassen.

Das Jodäthyl wurde durch gemeinschaftliche Einwirkung von Phosphor und Jod auf Weingeist von 90 p. C. erhalten. Obschon diese Darstellungsweise bekannt ist und auch in neuester Zeit von Dr. Landolt in seiner Abhandlung über die Arsenäthyle*) dem Wesentlichen nach näher angegeben wurde, so glaube ich doch Manchem einen Dienst zu erweisen, wenn ich an dieser Stelle auf die Specialitäten der Methode näher eingehe, welche im hiesigen Laboratorium zur Darstellung des Jodäthyls in grossen Mengen befolgt wird. Gewöhnlich wird 1 Pfund Jod verarbeitet, welches nicht mehr als $^1/_2$ Pfund Weingeist von 90 p. C. erfordert. Man beginnt die Operation, indem man in einem Kolben, dessen Inhalt zu $^2/_3$ vom

*) Dies. Journ. Bd. LX. pag. 385.

Weingeist eingenommen wird, 2 bis 3 Unzen Jod mit demselben zusammenbringt; hat sich der Weingeist mit dem Jod gesättigt, so giesst man die klare Lösung mit der Vorsicht, dass keine Stückchen von Jod derselben beigemengt sind, in einen zweiten Kolben von gleicher Grösse und fügt nun ein etwa 1 Loth schweres Stück Phosphor hinzu. Man stellt diesen Kolben so lange auf das Wasserbad, bis das Ganze eine Temperatur von 44—50° angenommen hat und der Phosphor vollkommen geschmolzen ist; der Kolben wird nun verschlossen und der Inhalt so lange lebhaft geschüttelt, bis völlige Entfärbung eingetreten, was in wenigen Minuten der Fall ist. Man giesst die Flüssigkeit vom Phosphor in den ersten Kolben ab, in welcher sich das Jod schon rascher löst; ist die Lösung gesättigt, so wird sie auf den Phosphor zurückgebracht und abermals geschüttelt. Von nun an muss man ein Gefäss mit kaltem Wasser bereit halten, denn die Auflösung des Jods geht jetzt unter beträchtlicher Wärmeentwicklung von Statten; man darf daher auf ein Mal nicht mehr als 1 Unze zur Auflösung anwenden. Hat sich die Mischung beim Auflösen des Jods stark erwärmt, so kühlt man ab, bis die Temperatur auf etwa 45° gesunken ist, und giesst nun erst die Lösung auf den Phosphor zurück. In gleicher Weise muss beim Schütteln mit dem Phosphor eine zu starke Erhöhung der Temperatur in Folge der lebhaften Reaction durch rasche Abkühlung verhindert werden. Diese Operationen müssen schnell auf einander vorgenommen werden. In dem Verhältniss, wie sie vorschreiten, steigt die Erwärmung beim Lösen des Jods und Schütteln mit dem Phosphor, der erneuert wird, sobald er vollkommen verschwunden ist; während des Schüttelns ist der Kork zuweilen zu lüften, um Explosionen zu vermeiden. Wenn etwa 8 Unzen Jod verbraucht sind, fängt die Flüssigkeit an stark zu rauchen, weshalb es rathsam ist, die Arbeit in einem geschlossenen Raume, der einen starken Luftzug besitzt, vorzunehmen; ohne gehörige Abkühlung würde das bereits gebildete Jodäthyl in's Kochen gerathen. Man darf sich nun nicht verleiten lassen, noch Weingeist hinzuzufügen, sondern fährt trotz des unvermeidlichen Ent-

weichens von Dämpfen der Jodwasserstoffsäure ununterbrochen in der Operation fort, welche in längstens 45 Minuten beendet sein kann. Die Flüssigkeit wird zuletzt nicht mehr farblos, sondern behält eine bräunliche Farbe bei, welche jedoch leicht von der Farbe des Jods zu unterscheiden ist. Den verschlossenen Kolben lässt man circa 20 Stunden lang stehen; nach Verlauf dieser Zeit raucht die Flüssigkeit nicht mehr, und ein grosser Theil des Jodäthyls hat sich bereits im untern Theil des Kolbens angesammelt. Man bringt nun den Kolben auf das Wasserbad und verbindet ihn mit dem Liebig'schen Kühlapparat; im Anfange geht das Jodäthyl rasch über, die letzten Antheile jedoch werden nur durch lange fortgesetzte Destillation erhalten. Zu dem Destillat, welches einen unangenehmen phosphorigen Geruch besitzt, fügt man nun so lange Jod in kleinen Quantitäten, bis dessen Farbe nach längerem Stehen nicht mehr verschwindet, wobei Anfangs ein starkes Rauchen stattzufinden pflegt. Dieses Hinzufügen von Jod ist unumgänglich nöthig, wenn ein reines Produkt erzielt werden soll. Es wird nun Wasser hinzugesetzt und abermals destillirt; das zweite Destillat wird wieder mit Wasser geschüttelt, um den noch vorhandenen Weingeist zu entfernen, und die wässrige Flüssigkeit von dem Jodäthyl mittelst des Scheidetrichters getrennt. Man bringt nun in dasselbe eine nicht sehr grosse Menge geschmolzenes Chlorcalcium in kleinen Stücken und destillirt nach einigen Stunden zum dritten Male. 16 Unzen Jod geben meistens 17 Unzen Jodäthyl, dem keine Spur von phosphorigem Geruch mehr anhängt.

Die Darstellung des Wismuthäthyls wird begonnen, indem man in einem eisernen Handmörser 5 bis 6 Loth der Legirung rasch zu einem feinen Pulver zerreibt und dann in kleinen Mengen ohngefähr gleichviel, dem Gewichte nach, trockenen Quarzsand hinzufügt. Man stösst so lange, bis keine grössere Stückchen der Legirung mehr wahrnehmbar sind; hierauf ist genau zu achten, denn auf grössere Theilchen wirkt das Jodäthyl nicht ein, und die Ausbeute an Wismuthäthyl ist wesentlich von der gehörigen Vertheilung des Wismuthkaliums abhängig. Es versteht

sich von selbst, dass die Operation möglichst beschleunigt werden muss. Die Mischung wird rasch in einen kleinen Kolben eingetragen, der zu $^3/_4$ davon erfüllt wird, und sogleich mit so viel Jodäthyl übergossen, dass das Ganze einen dicken Brei bildet. Ist durch Schütteln die gehörige Mengung erfolgt, so setzt man rasch eine Destillationsröhre auf, welche in eine Vorlage mündet, die man durch Eis kalt erhält. Hat die Legirung eine gute Beschaffenheit, so findet schon nach Verlauf einer halben Minute eine energische Reaction statt; der Kolben erwärmt sich so bedeutend, dass man ihn nicht mehr mit der Hand berühren kann, während das im Ueberschuss vorhandene Jodäthyl (nebst kleinen Mengen Wismuthäthyl) fast vollständig überdestillirt. Nach beendigter Reaction wird der Kolben, noch heiss, fest verschlossen und dieselbe Operation mit 5 bis 6 Kolben wiederholt. Nach deren vollständigem Erkalten bringt man in dieselben eine kleine Menge ausgekochtes Wasser und erwärmt sie so lange gelinde, bis ihr Inhalt vollständig durchgeweicht ist. Die in sämmtlichen Kolben befindliche Masse wird jetzt in einen mit Kohlensäure gefüllten Cylinder gebracht, der ungefähr zur Hälfte davon angefüllt wird; man übergiesst sie dann mit so viel Aether, dass das Ganze noch gut durchgeschüttelt werden kann. Der Aether nimmt während des Umschüttelns das Wismuthäthyl leicht auf; sobald sich das Ganze vollständig geklärt hat, wird die ätherische Lösung vorsichtig vom Bodensatze in einen zweiten mit Kohlensäure angefüllten Cylinder abgegossen. Die rückständige Masse wird mit einer zweiten Portion Aether behandelt, welcher das noch vorhandene Wismuthäthyl vollständig extrahirt. Nach Erschöpfung der Masse wird der Aether in einem (von atmosphärischer Luft freien) Kolben, auf dessen Boden sich einige Unzen ausgekochtes Wasser befinden, bei möglichst gelinder Wärme abdestillirt. Ein ununterbrochenes Kochen des Aethers ist zur Abhaltung der atmosphärischen Luft sehr dienlich; vollständig kann jedoch die Bildung von Wismuthoxydhydrat nur vermieden werden, wenn man die Destillation in einem fortwährenden Strome von Kohlensäuregas ausführt. Das Wismuthäthyl findet sich, nachdem

der Aether abdestillirt ist, in Gestalt eines weingelben Oeles unter dem Wasser des Kolbens; das gebildete Oxyd kann durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure leicht entfernt werden. Hat man mit Berücksichtigung aller Vorsichtsmassregeln und mit nicht zu kleinen Quantitäten gearbeitet, so ist die Ausbeute immer eine beträchtliche; im entgegengesetzten Falle kann es leicht vorkommen, dass man statt Wismuthäthyl grösstentheils nur Wismuthoxydhydrat erhält. 3 Pfund Legirung und 1 Pfund Jodäthyl gaben durchschnittlich 4 bis 5 Unzen reines Wismuthäthyl.

Chemische Verhältnisse des Wismuthäthyls.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Stibäthyl und Wismuthäthyl besteht darin, dass in letzterem Wismuth und Aethyl nur mit geringer Verwandtschaft vereint sind; schon aus den Untersuchungen von Breed geht hervor, dass es für sich nicht destillirbar ist. Erhitzt man wasserfreies Wismuthäthyl für sich, so beginnt zwischen 50 und 60° die Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Wismuth und unter Entwicklung eines permanenten Gases, wahrscheinlich Aethylgases; steigt die Erhitzung bis auf 150°, so erfolgt stets eine heftige Explosion, welche den Apparat zertrümmert. Mit Wasser, selbst mit Aether ist das Wismuthäthyl destillirbar. Es setzt sich nach kurzer Zeit aus dem bei der Darstellung des Wismuthäthyls durch Destillation erhaltenen Aether ein weisses, oft auch gelbliches Pulver ab. Trocknet man dasselbe auf dem Filter, so erweist es sich entweder als reines Wismuthoxydhydrat, falls es völlig weiss ist, oder es enthält noch organischen Stoff; jedoch schon nach einigen Tagen ist letzterer verschwunden, und der Rückstand ist nur Wismuthoxydhydrat.

Lässt man eine verdünnte ätherische Lösung des Wismuthäthyls in einem schwach bedeckten Glase langsam verdunsten, so bleibt ein blendend weisses lockeres Pulver, frei von organischer Substanz, zurück.

Die Resultate der Analyse desselben sind folgende·

0,455 Grm. Substanz gaben nach dem Glühen
0,418 Wismuthoxyd = 88,88 p. C. BiO_3.
0,261 Substanz gaben 0,231 BiO_3 = 88,50 p. C. BiO_3.
0,350 „ „ 0,315 BiO_3 = 90,00 p. C. BiO_3.

Oder:

			Gefunden.		
1 At. BiO_3	= 232	= 89,5	88,88	88,50	90,00
3 At. HO	= 27	= 10,5	11,12	11,50	10,00
	259	100,0			

Die gleichen Resultate erhält man auch, wenn man die weingeistige Lösung des Wismuthäthyls langsam verdunsten lässt. Bringt man in eine Flasche, deren Boden mit etwas Wasser bedeckt ist, Wismuthäthyl, so oxydirt sich dasselbe sehr rasch unter Bildung eines weissen Dampfes. Ist nach einigen Tagen dasselbe verschwunden, so findet sich auf dem Boden des Gefässes Wismuthoxydhydrat, während gleichzeitig ein starker Geruch nach Weingeist bemerkbar ist. Das Wasser besitzt nun einen intensiv bittern Geschmack, und leitet man in dasselbe Schwefelwasserstoffgas, so entsteht im Anfang ein dem Dreifach-Schwefelarsen ähnlicher Niederschlag, der allmählich eine braunschwarze Farbe annimmt. Auf die Zusammensetzung dieser Schwefelverbindung werde ich später (vergl. Analyse sub No. A. S. 408) zurückkommen.

Bringt man in eine mit Weingeist versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so lange eine weingeistige Lösung von Wismuthäthyl, bis keine Fällung von metallischem Silber mehr stattfindet, und filtrirt, so erhält man eine vollkommen klare bitter schmeckende Flüssigkeit, in welcher sich ohne Zweifel salpetersaures Wismuthäthyloxyd befindet. Verdunstet man aber dieselbe selbst bei gelinder Wärme, so findet eine Trübung statt; der Rückstand ist frei von organischer Substanz und stellt nur basisch-salpetersaures Wismuthoxyd dar. Bringt man zu der salpetersauren, mit Weingeist versetzten Silberlösung so viel Wismuthäthyl-Lösung, dass erstere im Ueberschuss bleibt, fällt dann aus der vom Silber abfiltrirten Flüssigkeit vorsichtig das überschüssige Silberoxyd durch Salzsäure, so erhält

man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung ebenfalls im Anfange einen gelben, später braun werdenden Niederschlag, welcher, wie alsbald gezeigt werden wird (vergl. Anal. sub No. B. S. 408), dieselbe Zusammensetzung hat, wie der vorhin erwähnte.

Bringt man in sehr verdünnte Salpetersäure Wismuthäthyl, so lösst sich dasselbe unter schwacher Entbindung von Stickoxydgas allmählich auf und nach einiger Zeit erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit kleinen nadelförmigen Krystallen. Es ist mir jedoch nicht gelungen, dieselben für sich rein zu gewinnen, indem sie schon während des Trocknens eine sichtbare Zersetzung erleiden; sie lösten sich in Kalilauge vollständig und klar auf, aber nach längerem Stehen schied sich ein weisses Pulver aus, ohne Zweifel Wismuthoxydhydrat. Leitet man in die salpetersaure Lösung Schwefelwasserstoffgas, so erhält man einen Anfangs orangefarbenen Niederschlag, ähnlich dem des Dreifach-Schwefelantimons, welcher aber nach einiger Zeit auch bei raschem Abfiltriren immer eine braunschwarze Farbe annimmt und dann im äusseren Ansehen mit den bereits erwähnten Schwefelniederschlägen (vergl. Anal. sub No. C.) übereinkommt. Diese Niederschläge besitzen alle einen unangenehmen, mercaptan-ähnlichen Geruch, der aber nach Verlauf von mehreren Monaten unter Zersetzung der Verbindung verschwindet. Hat man die salpetersaure Lösung sehr lange stehen gelassen, so bewirkt Schwefelwasserstoff sogleich einen braunen Niederschlag, der zwar noch denselben mercaptan-ähnlichen Geruch, aber wohl nicht mehr vollkommen die Zusammensetzung der vorhin angeführten Niederschläge besitzt.

Setzt man zu der salpetersauren Lösung, auf deren Boden sich noch unverändertes Wismuthäthyl befindet, Jodkaliumlösung, so scheiden sich nach kurzer Zeit kleine rothe spiessige Krystalle aus, deren Zusammensetzung ich später mittheilen werde.

Alle Versuche, ein dem Stibäthyloxyd entsprechendes Wismuthäthyloxyd zu erhalten, führten zu keinem Resultate, und eben so wenig gelang es mir, Salze dieses Oxyds zu erhalten.

Wismuthäthyl und Schwefel.

Wird eine weingeistige Lösung von Wismuthäthyl mit gewaschenen Schwefelblumen gekocht, so bemerkt man einen höchst unangenehmen Geruch nach Schwefeläthyl, und nach einiger Zeit scheidet sich schwarzes Schwefelwismuth aus. Filtrirt man die kochende Lösung, so setzt sich während des Erkaltens ein gelbbraunes Pulver in sehr geringer Menge ab, welches noch organische Substanz enthält; die analytischen Resultate führten zu keinen bestimmten Formel.

Sättigt man eine ätherische Lösung von Wismuthäthyl mit Schwefelwasserstoffgas und lässt das Ganze in einer nicht luftdicht schliessenden Flasche stehen, so scheiden sich nach mehreren Wochen schöne dunkle, metallglänzende Krystalle aus; die Analyse derselben ergab, dass sie Schwefelwismuth darstellten.

0,414 Substanz gaben 0,370 BiO_3 = 80,18 p. C. Bi.
und 0,074 S = 17,87 p. C. S.

Entsprechend:

				Gefunden.
1 At.	Wismuth	= 208	= 81,25	80,18
3 At.	Schwefel	= 48	= 18,75	17,87
		256	100,00	98,05

Die Verbindung wurde mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, der ausgeschiedene Schwefel zwischen 90 und 100° getrocknet, die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt gefällt, der im Ueberschuss zugesetzte Baryt durch Schwefelsäure abgeschieden und dann das Wismuthoxyd durch kohlensaures Ammoniak präcipitirt, getrocknet und geglüht.

Ohne Zweifel bildete sich gleichzeitig mit dem Schwefelwismuth noch Weingeist:

$$BiAe_3 + 3SH + 6O = BiS_3 + 3AeO,HO.$$

Ich habe oben mehrerer Schwefelniederschläge erwähnt, welche durch Fällung mit Schwefelwasserstoff aus den entsprechenden Oxydverbindungen erhalten wurden, und lasse nun hier die speciellen Angaben folgen. Die Analysen wurden auf die so eben angegebene Weise aus-

geführt; die Substanzen wurden so lange im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

Ich führte an, dass, wenn man unter Wasser befindliches Wismuthäthyl längere Zeit der Luft aussetzt, in der wässrigen Flüssigkeit eine Verbindung sich vorfindet, welche durch Schwefelwasserstoff erst gelb und dann braun präcipitirt wird. Wird der gelbe Niederschlag rasch abfiltrirt, bevor die braune Färbung beginnt, so nimmt er dieselbe dennoch beim Trocknen an; wie sich indessen aus den Analysen ergab, sind beide Niederschläge vollkommen gleich zusammengesetzt, beide besitzen einen penetranten Geruch, sind unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Schwefelammonium.

Analyse A.:

0,500 Substanz gaben	0,415	BiO_3	= 74,40	p. C. Bi.
0,500 „ „	0,076	S	= 15,20	p. C. S.
0,813 „ gaben:				
	0,231	Kohlensäure	= 7,87	p. C. C.
	0,142	Wasser	= 1,93	p. C. H.

Untersuchung des Schwefelniederschlages, welcher aus der salpetersauren Lösung erhalten wurde, nachdem aus salpetersaurem Silberoxyd durch Wismuthäthyl das Silber gefällt war.

Analyse B.:

0,490 Substanz gaben	0,403	BiO_3	= 73,70	p. C. Bi.
und	0,074	S	= 15,10	p. C. S.
0,800 Substanz gaben	0,666	BiO_3	= 74,62	p. C. Bi.
und	0,120	S	= 15,00	p. C. S.
0,500 Substanz gaben:				
	0,146	Kohlensäure	= 8,00	p. C. C.
	0,083	Wasser	= 1,84	p. C. H.

Untersuchung des Schwefelniederschlages, erhalten aus der salpetersauren Lösung des Wismuthäthyls.

Analyse C.:

1,500 Substanz gaben	1,250	BiO_3	= 74,71	p. C. Bi.
und	0,242	S	= 16,18	p. C. S.

Sämmtliche Resultate ergeben, dass die auf verschiedenem Wege erhaltenen Schwefelverbindungen immer eine gleiche Zusammensetzung besitzen; diese stimmt zu der Formel: $Bi_3Ae_3S_8$; oder:

			a.	b.	b.	c.
3 At. Wismuth	624	74,37	74,40	73,70	74,62	74,71
12 At. Kohlenstoff	72	8,58	7,87	8,00	8,00	
15 At. Wasserstoff	15	1,78	1,93	1,84	1,84	
8 At. Schwefel	128	15,27	15,20	15,10	15,00	16,18
	839	100,00				

Die rationelle Formel für diese Verbindung ist ohne Zweifel:

$$BiAe_3S_2 + 2BiS_3;$$

sie correspondirt der Verbindung des Stibäthyls:

$$SbAe_3S_2 + 2SbS_3.$$

Bekanntlich hat Löwig früher angenommen, dass bei der Oxydation des Stibäthyls neben dem Stibäthyloxyd sich Aethylstilbylsäure bilde. Neuere Untersuchungen aber, die derselbe mit dieser Verbindung vorgenommen, haben ergeben, dass dieser Körper aus $SbAe_3O_2 + 2SbO_3$ besteht, und dass durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in dessen wässrige Lösung eine entsprechende Schwefelverbindung erhalten wird. Es unterliegt daher auch keinem Zweifel, dass in der sub A. angeführten wässrigen Lösung (vergl. die Anal. der corresp. Schwefelverb.) eine correspondirende Sauerstoffverbindung: $BiAe_3O_2 + 2BiO_3$ enthalten war.

Wismuthäthyl und Jod.

Setzt man zu einer concentrirten weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl Jod, so verschwindet die Farbe desselben unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Fährt man mit dem Zusetzen des Jods so lange fort, bis dasselbe seine Farbe nicht mehr verliert, so scheiden sich fast momentan, je nach der Concentration der Lösung und der dabei stattgefundenen Wärmeentwicklung, bald rothe, bald gelbe Substanzen aus, während in der Lösung ebenfalls verschiedene Verbindungen enthalten sind. Setzt man zu einer verdünnten ätherisch-weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl so lange eine weingeistige Lösung von Jod, bis

dessen Farbe nicht mehr verschwindet, und fügt dann eine kleine Menge Wasser hinzu, so scheidet sich sogleich ein amorpher, bald mehr gelb-, bald röthlich-gefärbter Niederschlag aus. Filtrirt man jetzt und setzt man zum Filtrate eine ziemlich grosse Menge Weingeist, so erfolgt wiederum die Bildung eines amorphen rothgelben Niederschlages. Wird dieser wieder rasch abfiltrirt, und setzt man zu dem Filtrate unter beständigem Umrühren eine bedeutende Menge Wasser, so entsteht alsbald ein rother, nadelförmig krystallinischer Niederschlag, welcher bei abgehaltenem Lichte getrocknet werden muss, da er sonst eine Zersetzung erleiden würde.

Die Analyse dieser krystallinischen Verbindung, so wie die der folgenden Jodverbindungen wurde auf folgende Weise ausgeführt: Die Verbindung wurde in Weingeist, zu dem man einige Tropfen Salpetersäure setzte, gelöst und das Jod durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Die Bestimmung des Wismuth geschah, indem die Verbindung in einer Platinschale mit mässig starker Salpetersäure übergossen und dann so lange rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen zugesetzt wurde, bis die Oxydation (bei sorgfältigem Vermeiden alles Spritzens) beendet war. Die Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade vollkommen zur Trockne verdunstet und der Rückstand nach und nach bis zum lebhaften Glühen erhitzt; aus der erhaltenen Menge von Wismuthoxyd wurde das metallische Wismuth berechnet.

0,534 Substanz gaben 0,300 BiO_3 = 48,40 p. C. Bi.
0,400 „ „ 0,339 AgJ = 45,75 p. C. J.
0,520 „ „ 0,443 AgJ = 45,78 p. C. J.

Demnach würde die Verbindung noch 5,82 p.C. Aethyl enthalten. Eine wahrscheinliche Formel ist hieraus nicht zu berechnen, jedoch werde ich sogleich einer anderen Verbindung erwähnen, mit der sie wahrscheinlich identisch ist.

Setzt man nämlich zu einer mässig concentrirten weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl Jod bis zum Verschwinden der Farbe des letzteren, filtrirt von dem entstandenen Niederschlage ab, und bringt sogleich das Fil-

trat in eine grosse Menge warmen Wassers von 40°, so scheidet sich, besonders wenn man mit grossen Quantitäten arbeitet, auf dem Boden des Gefässes eine kleine Menge einer rubinroth gefärbten Flüssigkeit aus; giesst man von derselben ab, so bilden sich während des Erkaltens der wässrigen Flüssigkeit eine grosse Menge sehr schöner nadelförmiger rother Krystalle, welche sogleich abfiltrirt und im luftleeren Raume getrocknet werden müssen. Diese Verbindung ist in Wasser nur in geringer Menge löslich, sie löst sich aber ziemlich leicht in Weingeist und Aether; die Lösungen besitzen eine blassgelbe Farbe. Beim Erhitzen auf Platinblech entwickelt sich zuerst ein starker gelber Dampf, welcher sich an der Flamme entzündet.

0,600	Substanz gaben	0,311 BiO_3	=	46,47	p. C.	Bi.
0,500	„ „	0,257 BiO_3	=	46,00	„	Bi.
0,456	„ „	0,237 BiO_3	=	46,49	„	Bi.
0,500	„ „	0,259 BiO_3	=	46,20	„	Bi.
0,600	„ „	0,524 AgJ	=	47,17	„	J.
0,500	„ „	0,434 AgJ	=	47,00	„	J.
0,311	„ „	0,270 AgJ	=	46,96	„	J.
0,503	„ „	0,438 AgJ	=	47,12	„	J.
0,600	„ gaben:					
		0,101 Kohlensäure	=	4,58	„	C.
		0,078 Wasser	=	1,43	„	H.
0,538	„ gaben:					
		0,097 Kohlensäure	=	4,91	„	C.
		0,076 Wasser	=	1,57	„	H.

Diese Resultate stimmen zu der Formel:

$Bi_3Ae_3J_5$.

Oder:

			Gefunden.			
3 At. Wismuth	624	46,37	46,47	46,00	46,49	46,42
12 At. Kohlenstoff	72	5,35	4,58	4,91		
15 At. Wasserstoff	15	1,11	1,43	1,57		
5 At. Jod	635	47,17	47,17	47,00	46,96	47,12
	1346	100,00				

Oben ist bereits angegeben worden, dass, wenn man zu der salpetersauren Lösung, die man erhält, wenn Wismuthäthyl mit sehr verdünnter Salpetersäure längere Zeit

hindurch sich selbst überlassen wird, Jodkaliumlösung setzt, sich rothe spiessige Krystalle ausscheiden, welche in ihren äusseren Verhältnissen ganz mit der eben erwähnten Verbindung übereinkommen; auch die Analyse gab übereinstimmende Resultate.

0,500 Substanz gaben 0,260 BiO_3 = 46,60 p. C. Bi.
0,500 „ „ 0,435 AgJ = 47,08 „ J.

Obgleich die zuerst mitgetheilten Analysen einer Jodverbindung 2 p. C. Wismuth zu viel und etwas über 1 p. C. Jod zu wenig ergeben haben, so vermuthe ich doch, dass sie von der so eben erwähnten nicht verschieden war. Als rationelle Formel für diese Verbindung gebe ich folgende:

$$(Bi_2Ae_3)J_2 + BiJ_3.$$

Für die Richtigkeit dieser Formel spricht noch folgende Thatsache: Löst man die Verbindung in Weingeist, den man mit einigen Tropfen Salpetersäure ansäuert, fällt sodann das Jod durch salpetersaures Silberoxyd, und das im Ueberschuss zugesetzte Silber vorsichtig durch einige Tropfen Salzsäure, so bringt in der vom Chlorsilber abfiltrirten Lösung Schwefelwasserstoff einen braunschwarzen Niederschlag hervor, welcher nach vorsichtigem Trocknen im luftleeren Raume reines Schwefelwismuth darstellt.

0,311 Substanz gaben 0,059 BiS_3.

Diese gefundene Menge von Schwefelwismuth entspricht 0,136 Jodwismuth; berechnet man nun die Menge von Jodwismuth, welche in den obigen 0,311 Grm. Substanz nach der festgestellten Formel enthalten sein muss, so erhält man 0,137 Jodwismuth; demnach ist der Theil des Wismuths, welcher als BiJ_3 in der Verbindung enthalten ist, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden, während dasselbe auf $(Bi_2Ae_3)J_2$ nicht reagirte. Es ist auffallend, dass, wenn man zu einer und derselben Lösung des Wismuthäthyls in sehr verdünnter Salpetersäure Jodkalium und Schwefelwasserstoff setzt, die erhaltenen Niederschläge nicht correspondiren. Der erstere ist nämlich: $Bi_3Ae_3J_5$, der letztere: $Bi_3Ae_3S_8$.

Nimmt man jedoch an, dass in der salpetersauren Lösung die der Jodverbindung entsprechende salpetersaure Verbindung:

$$(Bi_2Ae_3)O_2, 2NO_5 + BiO_3, 3NO_5$$

enthalten war, und dass in Folge des oxydirenden Einflusses der Salpetersäure 1 Atom Wismuth von Bi_2Ae_3 durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in BiS_3 übergeht, so muss die Verbindung: $BiAe_3S_2 + 2BiS_3$ resultiren.

Destillirt man die Flüssigkeiten, aus welchen die Jodverbindungen sich abgeschieden haben, auf dem Wasserbade, so erhält man ein farbloses Destillat, welches unzweifelhaft Jodäthyl enthält, denn setzt man zu demselben salpetersaures Silberoxyd, so erhält man augenblicklich einen Niederschlag von Jodsilber. Diese Thatsache erklärt nun auch die Bildung der oben genannten basischen Verbindungen, denn dieselben können sich nur unter Ausscheidung von Aethyl bilden, welches sich dann sogleich mit vorhandenem Jod zu Jodäthyl verbindet.

Ich habe bereits angegeben, dass ich bei Bereitung der genannten Jodverbindungen (beim Operiren mit beträchtlichen Quantitäten) auch eine liquide Substanz erhielt, die sich auf dem Boden des Gefässes ablagerte. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium erhielt ich bei der Analyse 26,53 p. C. Wismuth und 50,01 p. C. Jod; berechnet man den Verlust von 23,46 p. C. als Aethyl, so würde diese Verbindung folgender Formel entsprechen:

$$BiAe_4J + 2AeJ;$$

nämlich:

			Gefunden.
1 At. Wismuth	208	27,03	26,53
6 At. Aethyl	174	22,97	23,46
3 At. Jod	381	50,00	50,01
	763	100,00	

Diese Verbindung ist jedoch im höchsten Grade unbeständig; schon nach sehr kurzer Zeit scheidet sich ein roth-gelbes Pulver, und, nach längerem Stehen, schwarzes Wismuth-Pulver aus. Ich hatte zu wenig Material, um genauere Untersuchungen mit diesem Körper vornehmen zu können.

Wismuthäthyl und Brom.

Wird zu einer weingeistigen Lösung von Wismuthäthyl so lange eine weingeistige Lösung von Brom gesetzt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwindet, und dann sogleich das Ganze mit Wasser vermischt, so scheidet sich augenblicklich ein weisses Pulver aus und die Lösung nimmt eine saure Reaction an. Leitet man jetzt in die saure Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, so entsteht wieder zuerst ein gelber Niederschlag, der aber sehr bald eine braune Farbe annimmt.

Analyse der Schwefelverbindung:

0,870 Substanz gaben 0,130 S $=$ 14,94 p. C. S.
und 0,722 BiO_3 $=$ 74,38 „ Bi.

Diese Schwefelverbindung ist daher wieder entsprechend der Formel $BiAe_3S_2 + 2BiS_3$ zusammengesetzt.

Das weisse Pulver, welches sich ausgeschieden, war frei von organischer Substanz, und gab nach dem Trocknen im luftleeren Raume folgende Resultate:

0,887 Substanz gaben 0,682 BiO_3 $=$ 68,88 p. C. Bi.
0,491 „ „ 0,311 AgBr $=$ 26,88 „ Br.

Dies entspricht der Formel:

$$BiBr_3 + 2BiO_3;$$

oder:

				Gefunden.
3 At.	Wismuth	624	68,42	68,88
3 At.	Brom	240	26,31	26,88
6 At.	Sauerstoff	48	15,27	14,24
		912	100,00	

Lässt man die mit Brom gesättigte weingeistige Lösung von Wismuthäthyl nur kurze Zeit stehen, so scheidet sich ebenfalls ein weisses Pulver aus, von gleicher Zusammensetzung, wie das durch Wasser gefällte.

0,465 Substanz gaben 0,356 BiO_3 $=$ 68,62 p. C. Bi.
0,530 „ „ 0,335 AgBr $=$ 26,88 „ Br.

Ich behalte mir vor, über die Verbindungen des Wismuthäthyls mit Brom in einer folgenden Abhandlung weitere Mittheilungen zu machen.

Verhalten des Wismuthäthyls zu Quecksilberchlorid.

Ist das Wismuthäthyl durch seine ausserordentliche Unbeständigkeit charakterisirt, und liegt hierin auch die Ursache, weshalb keine Verbindungen des reinen Radikals zu erhalten sind, so ist es in seinem Verhalten zu anderen Metallsalzen gerade wegen dieser Unbeständigkeit ein höchst interessanter Körper. Es war zu vermuthen, dass unter günstigen Verhältnissen das Aethyl des Wismuthäthyls auf andere Metalle, mit denen das Aethyl beständigere Verbindungen einzugehen vermag, übertragen werden könne. Da Löwig bereits früher gefunden, dass Jodäthyl sehr lebhaft auf Quecksilber-Kalium unter Bildung von Quecksilberäthyl einwirkt, so habe ich zunächst das Verhalten des Quecksilberchlorids zu Wismuthäthyl zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Bringt man in eine nicht zu verdünnte weingeistige Lösung von Quecksilberchlorid eine weingeistige Lösung von Wismuthäthyl, indem man die letztere unter beständigem Umrühren langsam in die Quecksilberchlorid-Lösung giesst, so erhält man sogleich einen sehr bedeutenden Niederschlag von Quecksilberchlorür; ohne Zweifel bilden sich noch gleichzeitig Chlorwismuth und Chloräthyl. Verfährt man aber umgekehrt, bringt man nämlich in eine verdünnte weingeistige Wismuthäthyl-Lösung, der man, um die Ausscheidung von Wismuthoxyd zu verhindern, einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, eine ebenfalls verdünnte warme weingeistige Quecksilberchloridlösung in einem dünnen Strahle unter beständigem Umrühren, so entsteht im Anfange kein Niederschlag, später jedoch bildet sich ein leichtes voluminöses Präcipitat, welches sich aber beim Erwärmen der Flüssigkeit wieder vollständig löst. Die gegenseitige Reaction ist beendet, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit in einer Lösung von Quecksilberchlorid keinen weissen Niederschlag mehr hervorbringt; so lange letzteres noch stattfindet, ist noch unzersetztes Wismuthäthyl vorhanden. Bei einiger Vorsicht kann man es sehr genau treffen, dass weder Quecksilberchlorid noch Wismuthäthyl prädominiren. Man erwärmt nun das Ganze auf dem Wasserbade, bis eine

vollkommen klare Lösung erzielt ist, und giesst, im Falle (was bisweilen eintritt) eine kleine Menge von metallischem Quecksilber sich ausgeschieden hat, von demselben ab. Beim Erkalten dieser Flüssigkeit scheiden sich silberglänzende leichte krystallinische Blättchen aus, welche bei auffallendem Lichte prachtvoll irisiren und allmählich die ganze Flüssigkeit zum Gestehen bringen. Diese Krystalle stellen, wie sogleich durch die Analyse gezeigt werden soll, Chlorquecksilberäthyl = $(Hg_2Ae)Cl$ dar; in der Lösung, aus welcher sich dasselbe ausgeschieden, befindet sich die Chlorverbindung eines neuen Radikals, die Verbindung $(BiAe)Cl_2$, gelöst. Andere Produkte werden, wenigstens primär, nicht gebildet. Setzt man, nachdem das Chlorquecksilberäthyl durch Filtration getrennt ist, zu dem Filtrate wieder Wismuthäthyl, und abermals unter Berücksichtigung der genannten Umstände eine Quecksilberchloridlösung, und wiederholt diese Operation 3 bis 4 Mal, so kann man sich leicht binnen einer Stunde 15 — 20 Grm. Chlorquecksilberäthyl bereiten. Die oben angegebene Zersetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$4HgCl + BiAe_3 = 2(Hg_2Ae)Cl + BiAeCl_2.$$

Da nun jedenfalls mehrere Verbindungen zwischen Wismuth und Aethyl existiren, welche durch Namen zu unterscheiden sind, so werde ich das Radikal BiAe mit: *Bisäthyl* bezeichnen (nicht mit Bismäthyl wegen der leichten Verwechselung mit dem Radikal Bismethyl); das bis jetzt als Wismuthäthyl bezeichnete Radikal $BiAe_3$ nenne ich: *Bistriäthyl*, und sollte das Radikal $BiAe_2$ noch aufgefunden werden (mit dessen Erforschung ich gegenwärtig beschäftigt bin), so würde dasselbe mit: *Bisbiäthyl* zu benennen sein. —

Bisäthyl.

Jodbisäthyl.

Wenn man der Lösung, aus welcher sich das Chlorquecksilberäthyl ausgeschieden hat, eine Lösung von Jodkalium hinzufügt, so nimmt die farblose Flüssigkeit sogleich eine intensiv gelbrothe Färbung an, ohne dass eine Trü-

bung stattfindet. Die klare Lösung wird jetzt mit so viel Wasser vermischt, dass eine starke Trübung eintritt, und dann auf dem Wasserbade mässig erwärmt; es entsteht alsbald eine völlig klare Lösung, welche man langsam erkalten lässt. Während des Erkaltens scheiden sich prachtvolle goldgelbe krystallinische sechsseitige Blättchen aus, welche an Schönheit von wenig bekannten Verbindungen übertroffen werden. Sie werden zwischen Druckpapier gepresst und im luftleeren Raume getrocknet; in diesem Zustande besitzen sie vollkommenen goldgelben Metallglanz. Dieser Körper ist die der Chlor-Verbindung entsprechende Jod-Verbindung = $(BiAe)J_2$; er ist in Wasser kaum löslich, auch von Aether wird derselbe nur schwierig, mit hellgelber Farbe gelöst; dagegen löst er sich ziemlich leicht in Alkohol und auch in wasserhaltigem Weingeist bei mässiger Erwärmung.

Ich lasse nun die Analysen folgen, welche ich mit dieser Substanz vorgenommen habe:

0,500	Substanz	gaben	0,235 BiO_3	=	42,20	p. C.	Bi.
0,500	„	„	0,234 BiO_3	=	41,96	„	„
0,500	„	„	0,236 BiO_3	=	42,31	„	„
0,404	„	„	0,192 BiO_3	=	42,57	„	„
0,500	„	„	0,237 BiO_3	=	42,49	„	„
0,500	„	„	0,465 AgJ	=	50,20	„	J.
0,500	„	„	0,469 AgJ	=	50,69	„	„
0,500	„	„	0,467 AgJ	=	50,47	„	„
1,500	„	„	0,476 AgJ	=	51,60	„	„
1,313	„	gaben:					
			0,25 Kohlensäure	=	5,21	„	„
			0,160 Wasser	=	1,35	„	„

oder:

				Gefunden.				
1 Atom Wismuth	208	42,36	42,20	41,96	42,31	42,57	42,49
4 „ Kohlenst.	24	4,88	5,21				
5 „ Wasserst.	5	1,03	1,35				
2 „ Jod	254	51,73	50,20	50,69	50,47	51,60	
	491	100,00					

Formel: $(BiAe)J_2$.

Bisäthyloxyd = (BiAe) O_2.

Fügt man zu einer wässrig-weingeistigen Lösung der eben erwähnten Jod-Verbindung Kalilauge, so entsteht ein gelbweisser Niederschlag, der sich schon im geringsten Ueberschusse des Kalis wieder auflöst; Ammoniak hingegen fällt das Oxyd vollständig, ohne es, im Ueberschusse angewendet, zu lösen. Wird der Niederschlag sogleich auf ein Filter gebracht, einigemal mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, so erscheint derselbe, unter der Glocke der Luftpumpe betrachtet, als ein amorphes gelbes Pulver; sowie aber dasselbe aus dem Vacuum an die atmosphärische Luft gebracht wird, so entzündet es sich momentan unter Bildung eines starken gelben Rauches; eine Analyse ist natürlich unmöglich, seine berechnete Zusammensetzung ist:

1	Atom	Wismuth	208	82,21
1	„	Aethyl	29	11,46
2	„	Sauerstoff	16	6,33
			253	100,00

Ich habe früher angegeben, dass sich bei der freiwilligen Oxydation des Bistriäthyls zuweilen ein gelbes Pulver bildet; bringt man dasselbe noch im feuchten Zustande mit Kalilauge zusammen, so wird ein Theil desselben gelöst; der nicht gelöste Theil erwies sich als BiO_3, 3HO. Sättigt man jetzt sogleich die alkalische Lösung mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure, und setzt dann eine Lösung von Jodkalium hinzu, so entsteht ein röthlicher Niederschlag, der sich auf Zusatz von etwas Weingeist in der Wärme wieder auflöst; während des Erkaltens scheiden sich schöne goldgelbe Blättchen ab, welche ebenfalls der Formel: (BiAe)J_2 entsprechen.

0,293	Substanz	gaben	0,140	BiO_3	=	42,84	p. C.	Bi.
0,252	„	„	0,240	AgJ	=	51,47	„	J.
0,504	„	„	0,474	AgJ	=	50,82	„	J.

In einer Atmosphäre von Kohlensäure erhielt ich einmal aus der ätherischen Lösung des Bistriäthyls eine bedeutende Menge eines gelblichen Oxydes, welches sich grösstentheils in Kalilauge auflöste; nach der Sättigung

der alkalischen Lösung mit Salzsäure und Zusatz von Jodkalium-Lösung wurden ebenfalls schöne, jedoch kleine rothgelbe Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung wiederum der Formel: $(BiAe)J_2$ entsprach.

0,300	Substanz	gaben	0,144	BiO_3 = 43,03	p. C.	Bi.
0,542	„	„	0,258	BiO_3 = 42,68	„	Bi.
0,510	„	„	0,491	AgJ = 52,03	„	J.

Hieraus folgt, dass bei der freiwilligen Oxydation des Bistriäthyls, bevor dasselbe vollständig in BiO_3, 3HO übergeht, unter Ausscheidung von 2 Atomen Aethyl, ohne Zweifel in der Form des Aethyloxydes oder Aethyloxydhydrats, $BiAeO_2$ gebildet wird.

Die Verbindungen des Bisäthyls sind nur äusserst schwierig zu erhalten, indem auch dieses Radikal, ähnlich dem Bistriäthyl, durch leichte Zersetzbarkeit sich auszeichnet; nur die Jod-Verbindung ist beständig, wenn sie in völlig trockenem Zustande und bei abgehaltenem Lichte aufbewahrt wird. Lässt man dieselbe aber unter der Mutterlauge, aus welcher sie sich abgeschieden hat und in welcher noch ein Ueberschuss von Jodkalium enthalten, längere Zeit an einem dunkeln Orte stehen, so verschwinden die rothen Krystalle und verwandeln sich in kleine schwarze, metallglänzende, krystallinische Körnchen, wobei die über denselben stehende Flüssigkeit noch eine stark gelbe Färbung beibehält. Wie aus folgender Analyse hervorgeht, ist dieser Körper Jodwismuth; bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurde kaum 1 p. C. Kohlenstoff erhalten, dagegen gaben:

0,500	Substanz	0,200	BiO_3 = 35,86	p. C.	Bi.
0,500	„	0,590	AgJ = 63,55	„	J.

Oder:

			Gefunden.
1 Atom Wismuth	208	35,31	35,86
3 „ „	381	64,69	63,55
	589	100,00	

Da keine Ausscheidung von metallischem Wismuth stattgefunden hat, so ist klar, dass neben dem Jodwismuth noch eine andere äthylreichere Jodwismuthäthyl-Verbindung sich gebildet haben muss; ich habe diese Beobachtung erst gemacht, nachdem mein Material grösstentheils

verbraucht war, und kann deshalb über den andern sich nothwendig bilden müssenden Körper keinen Aufschluss ertheilen. Es wäre denkbar, dass zugleich noch eine Verbindung, entsprechend der Formel: $(BiAe_2)J$, gebildet würde (was ich weiteren Untersuchungen vorbehalte); in diesem Falle würden 2 Atome der ursprünglichen Jod-Verbindung in 1 Atom BiJ_3 und 1 Atom $(BiAe_2)J$ zerfallen.

$$2(BiAeJ_2) = BiJ_3 + BiAe_2J.$$

Die übrigen Verbindungen erleiden sämmtlich sehr bald ähnliche Zersetzungen.

Chlorbisäthyl = $(BiAe)Cl_2$.

In der weingeistigen Lösung, welche man bei der Einwirkung des Bistriäthyls auf Quecksilberchlorid erhält, findet sich nach der Ausscheidung des Chlorquecksilberäthyls das Chlorbisäthyl gelöst. Verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade bis auf einen kleinen Rückstand, so bleibt dieselbe vollständig durchsichtig; in der Kälte scheidet sich meist noch etwas Chlorquecksilberäthyl aus, welches durch Filtration getrennt wird. Lässt man das Filtrat freiwillig noch weiter verdunsten, so erhält man kleine weisse Krystalle, welche ohne Zweifel die Chlor-Verbindung des Bisäthyls darstellen. Sie lösen sich aber nicht vollständig in Wasser, sondern hinterlassen ein weisses Pulver; setzt man aber zu dem gelösten Theile Jodkalium-Lösung, so entsteht alsbald $BiAeJ_2$, welches aus der warmen Lösung in schönen goldgelben Blättchen krystallisirt; ein hinreichender Beweis, dass in der Lösng noch unverändertes Chlorbisäthyl vorhanden war. Diese Verbindung besteht demnach aus:

1	Atom	Wismuth	208	67,55
1	„	Aethyl	29	9,42
2	„	Chlor	71	23,05
			308	100,00

Salpetersaures Bisäthyloxyd = $(BiAe)O_2, 2NO_5$.

Bringt man genau 2 Atome salpetersaures Silberoxyd mit 1 Atom Jodbisäthyl in weingeistiger Lösung zusammen, so tritt die wechselseitige Zersetzung momentan ein, es scheidet sich Jodsilber aus, und die Lösung enthält sal-

petersaures Bisäthyloxyd; sind die Verhältnisse richtig genommen, so ist weder der eine noch der andere Körper in Ueberschuss zugegen. Verdunstet man die so erhaltene Lösung auf dem Wasserbade, so besteht der Rückstand nur aus basisch salpetersaurem Wismuthoxyd, und schon während des Abdampfens findet eine Trübung statt. Wird aber die Verdunstung im luftleeren Raume über Schwefelsäure vorgenommen, so bleibt die Flüssigkeit fortwährend klar; sie wird bei steigender Concentration syrupdick, und verwandelt sich zuletzt in eine strahlig krystallinische Masse. Dieselbe ist im Anfange vollkommen löslich in Wasser; lässt man sie aber nur einige Tage unter der Luftpumpenglocke stehen, so scheidet sich bei der Auflösung ein weisses Pulver aus. Die Verbindung besitzt einen unangenehmen metallischen Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch nach ranziger Butter. Sie zersetzt sich schon beim geringsten Erwärmen unter Verpuffung und verbrennt mit blassgelber fahler Flamme; die Zersetzung tritt schon ein, wenn man die Verbindung auf ein Platinblech bringt, das auf 40° erwärmt ist; letzteres erklärt genügend, weshalb die Verbindung durch Verdunsten auf dem Wasserbade nicht erhalten werden konnte.

Ich habe eine Salpetersäure-Bestimmung in der Weise vorgenommen, dass ich das frisch dargestellte Salz in Wasser auflöste, die Lösung mit Barytwasser versetzte und auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstete; der Rückstand wurde mit Wasser ausgezogen und zur Entfernung des möglicher Weise noch anhängenden Baryts zum zweiten Male abgedampft. Nach abermaliger Lösung wurde filtrirt und der gelöste Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt.

0,537 Substanz gaben 0,333 BaO, SO_3 = 29,46 p. C. NO_5; demnach besteht die Verbindung aus:

					Gefunden.
1	Atom	Wismuth	208	57,62	
1	„	Aethyl	29	8,03	
2	„	Sauerstoff	16	4,43	
2	„	Salpeters.	108	29,93	29,46
			361	100,00	

Schwefelsaures Bisäthyloxyd = $(BiAe)O_2, 2SO_3$.

Versetzt man 1 Atom Jodbisäthyl mit 2 Atomen sehr fein zerriebenem schwefelsauren Silberoxyd, so erhält man eine Lösung von schwefelsaurem Bisäthyloxyd, bei genauer Berücksichtigung der stöchiometrischen Werthe (das Jodbisäthyl war vorher in schwachem Weingeist gelöst). Diese Lösung giebt auf Zusatz von Jodkalium sogleich Jodbisäthyl; aber schon während des Abdunstens über Schwefelsäure scheidet sich aus der Lösung ein weisses Pulver aus, welches nur noch Spuren organischer Substanz enthält und aus basisch schwefelsaurem Wismuthoxyd besteht; die über diesem Niederschlage stehende Flüssigkeit giebt jetzt mit Jodkalium nur einen hellgelben Niederschlag; sie enthält offenbar ein saures Oxydsalz.

Die Formel: $BiAeO_2, 2SO_3$ verlangt:

1	Atom	Wismuth	208	62,46
1	„	Aethyl	29	8,71
2	„	Sauerstoff	16	4,80
2	„	Schwefelsäure	80	24,03
			333	100,00

Schwefelbisäthyl = $(BiAe)S_2$.

Leitet man in die weingeistige Lösung von Jodbisäthyl Schwefelwasserstoffgas, so entsteht nach einiger Zeit ein braunschwarzer Niederschlag, der sich auf Zusatz von Ammoniak stark vermehrt. Er ist amorph und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch nach Schwefeläthyl; presst man denselben zwischen Druckpapier und bringt ihn unter die Glocke der Luftpumpe, so verliert sich der Geruch fast vollständig und die Substanz stellt jetzt fast reines Schwefelwismuth dar. Die Elementaranalyse der Substanz ergab nur Spuren von Kohlensäure, während die Formel: $(BiAe)S_2$ 9 p. C. Aethyl verlangt. Wahrscheinlich entsteht auch hierbei eine neue Verbindung, entsprechend der Formel: $BiAe_2S$, welche in der Lösung bleiben müsste.

Es gelang mir nicht, durch Zersetzung des Bistriäthyls mittelst Bromquecksilber eine Brom-Verbindung des Bisäthyls zu erhalten.

Quecksilberäthyl.

Sind die Verbindungen des Wismuths mit Aethyl durch ihre äusserst leichte Zersetzbarkeit charakterisirt, so zeichnet sich in schroffem Gegensatze das Quecksilberäthyl durch die grosse Beständigkeit und fast durchgängig ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit seiner Verbindungen aus.

Frankland hat bekanntlich die Jodverbindung des Quecksilbermethyls (auch die entsprechende Amylverbindung) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Quecksilber unter dem begünstigenden Einflusse des Sonnenlichts dargestellt und analysirt, Frankland giebt an, dass es ihm nicht gelungen sei, auf ähnlichem Wege eine entsprechende Aethylverbidung zu erhalten, auch möchte dieser Weg nicht geeignet sein, grosse Quantitäten von Quecksilberäthyl darzustellen, während dasselbe durch Einwirkung von Wismuthäthyl auf Quecksilberchlorid augenblicklich und in jeder beliebigen Menge erhalten werden kann. Ich beginne mit dem Chlorquecksilberäthyl, als der Verbindung welche das Material zur Darstellung der übrigen abgiebt.

Chlorquecksilberäthyl = $(Hg_2Ae)Cl$.

Die Darstellung dieser Verbindung ist bereits ausführlich angegeben. Sie erscheint in prachtvollen silberglänzenden Blättchen, die beim Pressen vollkommenen Metallglanz annehmen; sie ist in kaltem Weingeist nur schwierig löslich, reichlich hingegen in kochendem, auch Aether nimmt sie nur in geringer Menge auf, in Wasser ist sie fast unlöslich. Schon in gelinder Wärme (bei etwa 40°) sublimirt sie in schönen dünnen Blättchen, ohne vorher zu schmelzen; sie verflüchtigt sich bereits beim blossen Liegen an der Luft; auf dem Wasserbade erwärmt, schmilzt sie zu einer klaren, öligen Flüssigkeit und verdampft, ohne eine Spur von Rückstand zu hinterlassen. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit schwacher Flamme unter Verbreitung eines eigenthümlichen unangenehmen Geruches.

Die Analyse dieser Substanz bietet einige Schwierigkeiten dar; verbrennt man dieselbe mit Kupferoxyd unter Zusatz einer kleinen Menge chlorsauren Kalis, und bringt in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre Drehspäne

von Kupfer, so gelingt es zwar bei vorsichtigem Operiren, indem man den vordersten Theil der Röhre durch Ausziehen vor der Lampe verengt und diesen verengten Theil leer aus dem Verbrennungsofen hervortreten lässt, das Quecksilber in metallischer Gestalt in dem vordersten Theile anzusammeln, jedoch erhielt ich in den meisten Fällen 2 bis 3 p. C. Quecksilber zu wenig. Eine sehr genaue Bestimmung des Quecksilbers erhielt ich, indem ich die Substanz mit der 2 bis 3fachen Menge chlorsauren Kalis zusammenrieb und dieses Gemenge in mässig erwärmte Salzsäure eintrug; nach kurzer Zeit war das Quecksilber vollständig oxydirt. Das Ganze wurde so lange in gelinder Wärme stehen gelassen, bis alles freie Chlor ausgetrieben war, dann mit Wasser verdünnt und durch Schwefelwasserstoff das Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt, welches bei 100° getrocknet und gewogen wurde, als kein Gewichtsverlust mehr stattfand. Diese Methode habe ich bei den meisten Quecksilber-Bestimmungen befolgt.

Die Chlor-Bestimmung (sowie die Jod- und Brom-Bestimmung) wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt, indem die Verbindung in heissem Weingeist gelöst und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd als Chlorsilber gefällt wurde. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs geschah nach bekannter Weise.

0,501	Subztanz gaben	0,443	HgS	=	76,22	p. C.	Hg.
0,500	„ „	0,278	AgCl	=	13,75	„	Cl.
0,500	„ „	0,276	AgCl	=	13,60	„	Cl.
1,000	„ gaben:						
		0,320	Kohlensäure	=	8,73	„	C.
		0,165	Wasser	=	1,45	„	H.
1,000	„	0,324	Kohlensäure	=	8,87	„	C.
		0,169	Wasser	=	1,87	„	H.
1,000	„	0,331	Kohlensäure	=	9,02	„	C.
		0,174	Wasser	=	1,93	„	H.
0,743	„	0,262	Kohlensäure	=	9,62	„	C.
		0,130	Wasser	=	1,94	„	H.
0,500	„	0,172	Kohlensäure	=	0,39	„	C.
		0,092	Wasser	=	2,00	„	H.

Oder:

				Gefunden.				
2 Atome	Quecksilber	200	75,63	76,23				
4 „	Kohlenstoff	24	9,06	8,73	8,87	9,02	9,62	9,39
5 „	Wasserstoff	5	1,90	1,45	1,87	1,93	1,94	2,00
1 „	Chlor	35,5	13,41	13,75	13,60			
		264,5	100,00					

Bromquecksilberäthyl = $(Hg_2Ae)Br$.

Man erhält die Bromverbindung, indem man einer weingeistigen Lösung des Bistriäthyls eine weingeistige Lösung von Bromquecksilber zusetzt, unter denselben Vorsichtsmassregeln, wie diese oben bei der Darstellung des Chlorquecksilberäthyls angegeben sind. Man erhält sie ebenfalls durch directes Vermischen von Quecksilberäthyloxydhydrat mit Bromwasserstoffsäure, oder indem man zu der weingeistigen Lösung des Quecksilberäthyloxydhydrates so lange eine weingeistige Lösung von Brom setzt, als dessen Farbe noch verschwindet; in letzterem Falle bildet sich zugleich noch bromsaures Quecksilberäthyloxyd. Das Bromquecksilberäthyl kommt in seinen Eigenschaften so sehr mit der entsprechenden Chlorverbindung überein, dass es gar nicht möglich ist, beide, dem äusseren Ansehen nach, von einander zu unterscheiden.

0,534 Substanz gaben 0,324 AgBr = 25,84 p. C. Br.

Demnach besteht die Verbindung aus:

				Gefunden.
2 Atomen	Quecksilber	200	64,72	
1 Atom	Aethyl	29	9,39	
1 „	Brom	80	25,89	25,84
		309	100,00	

Jodquecksilberäthyl = $(Hg_2Ae)J$.

Diese Verbindung wurde erhalten, indem die weingeistige Lösung des Quecksilberäthyloxydhydrates so lange mit einer weingeistigen Lösung von Jod vermischt wurde, bis die Farbe des letzteren nicht mehr verschwand. Wendet man die Lösung warm und verdünnt an, so scheidet sich während des Erkaltens das Jodquecksilberäthyl in ausgezeichnet schönen weissen Blättchen aus, ganz wie dies bei den vorher genannten Verbindungen der Fall ist,

mit denen dasselbe auch in seinen physikalischen und chemischen Verhältnissen übereinkommt. Nach längerer Zeit nimmt es jedoch eine schwach gelbliche Färbung an; es verflüchtigt sich vollständig ohne Zersetzung.

0,500 Substanz gaben 0,335 AgJ = 36,18 p. C. J.

Die Verbindung besteht demnach aus:

			Gefunden.
2 Atomen Quecksilber	200	56,20	
1 Atom Aethyl	29	8,15	
1 „ Jod	127	35,65	36,18
	356	100,00	

Schwefelquecksilberäthyl = $(Hg_2Ae)S$.

Setzt man zu einer weingeistigen Lösung von Chlorquecksilberäthyl Schwefelammonium, so entsteht ein pulveriger, gelblichweisser Niederschlag von Schwefelquecksilberäthyl; ein Ueberschuss von Schwefelammonium muss vermieden werden, weil die Verbindung leicht in demselben löslich ist; ein grosser Theil derselben bleibt im angewendeten Weingeist gelöst, in dem sie gleichfalls sehr löslich ist, ebenso wird sie von Aether leicht aufgenommen. Dampft man die weingeistige Lösung ab, so beginnt sehr bald die Zersetzung der Verbindung, indem sich Schwefelquecksilber ausscheidet. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man die Verbindung krystallisirt, jedoch findet stets eine geringe Abscheidung von Schwefelquecksilber statt.

Die Schwefelbestimmung wurde ausgeführt durch Oxydation der Verbindung mittelst chlorsauren Kalis und mässig erwärmter Salzsäure. Der abgeschiedene Schwefel wurde bei 100° getrocknet und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt; nach der Filtration wurde das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff präcipitirt. Die Verbrennung geschah mit Kupferoxyd, chlorsaurem Kali und Spänen von Kupfer im vorderen Theile der Verbrennungsröhre. Die Quecksilberbestimmung fiel bei der Elementaranalyse nur annähernd aus.

0,585 Substanz gaben 0,036 S = 6,10 p. C. S.
und 0,550 HgS = 81,05 „ Hg.

0,905 Substanz gaben:

0,297 Kohlensäure = 8,95 p. C. C.
0,160 Wasser = 1,96 „ H.

Oder:

					Gefunden.
2	Atome	Quecksilber	200	81,63	81.05
4	„	Kohlenstoff	24	9,79	8.95
5	„	Wasserstoff	5	2,05	1,96
1	„	Schwefel	16	6,53	6,10
			245	100,00	

Cyanquecksilberäthyl = $(Hg_2Ae)Cy$?

Bringt man in eine weingeistige Lösung von Cyanquecksilber eine weingeistige Lösung von Bistriäthyl unter Beobachtung derselben Bedingungen, die bei der correspondirenden Chlor- und Bromverbindung angegeben sind, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar, zugleich ist ein eigenthümlicher widriger Geruch bemerkbar; jedoch nach kurzer Zeit findet die Ausscheidung eines gelblich-weissen Pulvers statt, welche längere Zeit noch anhält. Filtrirt man nun, so besitzt die Lösung noch einen penetranten Geruch, aber nach dem Abdampfen derselben bleibt reines Cyanquecksilber zurück. Das zuerst abgeschiedene Pulver ist Wismuthoxydhydrat, dem noch eine kleine Menge von Bisäthyloxyd anhängt. Sättigt man hingegen die weingeistige Lösung des Quecksilberäthyloxydhydrates mit starker Cyanwasserstoffsäure, so entsteht sehr leicht Cyanquecksilberäthyl, welches sich nach einiger Zeit krystallinisch ausscheidet. Diese Verbindung übertrifft fast noch an Krystallisationsfähigkeit die entsprechende Chlor- und Bromverbindung: sie ist sehr flüchtig und entwickelt beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre einen äusserst widerwärtigen, die Respirationsorgane in hohem Grade afficirenden Geruch; sie scheint sehr giftig zu sein. Ihre Zersetzungsprodukte sind vielleicht eigenthümlicher Art; beim Erhitzen in der Glasröhre bleibt ein kohliger Körper zurück. Das Material reichte leider nicht aus, um weitere Untersuchungen und namentlich Analysen vorzunehmen, doch hoffe ich, bald auf diesen interessanten Gegenstand zurückzukommen.

Die Verbindung ist in Weingeist und Aether leicht löslich.

Quecksilberäthyloxydhydrat = $(Hg_2Ae)O, HO$.

Man erhält diese Verbindung, indem man Chlorquecksilberäthyl in kochendem Weingeist löst und diese Lösung mit frisch gefälltem und mit Weingeist ausgewaschenem Silberoxydhydrat schüttelt; das Quecksilberäthyloxydhydrat bleibt im Weingeist gelöst und wird durch Filtration vom ausgeschiedenen Chlorsilber getrennt. Man destillirt nun auf dem Wasserbade den Weingeist fast vollständig ab und bringt die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit über Schwefelsäure unter die Glocke der Luftpumpe. Nach Verlauf einiger Tage bleibt das reine Quecksilberäthyloxydhydrat als eine ölige, fast farblose Flüssigkeit zurück; dasselbe hat ganz das Aussehen eines fetten Oeles und besitzt keinen besonders auffallenden Geruch; es ist sowohl in Wasser als auch in Weingeist sehr leicht löslich und charakterisirt durch stark basische Eigenschaften. Zwischen den Fingern fühlt es sich schlüpfrig an wie Kalihydrat und besitzt einen ungemein ätzenden Geschmack. Hat man dasselbe einige Zeit lang mit der Haut in Berührung gelassen, so bewirkt es ein lange anhaltendes heftiges Brennen und es entstehen Blasen auf der Haut, ähnlich den durch Canthariden hervorgebrachten.

Diese Basis scheidet Ammoniak augenblicklich aus seinen Verbindungen aus; fügt man dieselbe zu einer Lösung von Salmiak, so entwickelt sich alsbald, namentlich beim Erwärmen, Ammoniak, und ein darüber gehaltener, mit schwacher Salzsäure befeuchteter Glasstab erzeugt sogleich weisse Nebel; nach kurzer Zeit krystallisirt aus der Flüssigkeit Chlorquecksilberäthyl.

Kali und Talkerde werden aus ihren Lösungen nicht ausgeschieden.

Aus einer Lösung von Kalialaun scheidet die Lösung der Basis sogleich einen voluminösen Niederschlag von Thonerdehydrat aus.

Bringt man die Basis mit metallischem Zink zusammen, so wird dieses amalgamirt, und in der Flüssigkeit befindet

sich jetzt Zinkäthyl. Wendet man zu diesem Versuch Chlorquecksilberäthyl an, so entsteht in der über dem Zink befindlichen Flüssigkeit Chlorzinkäthyl, welches sich beim Erhitzen auf einem Platinblech unter Bildung eines starken weissen Rauches zersetzt; zurück bleibt ein Gemenge von Kohle und Zinkoxyd. Mit schwefelsaurem Zinkoxyd giebt die Basis einen starken weissen Niederschlag von Zinkoxydhydrat.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt beim Erwärmen einen grünlich-grauen Niederschlag.

In Eisenchlorid erzeugt die Basis einen hellgelben flockigen Niederschlag, der im Ueberschuss des Eisenchlorids unlöslich ist; beim Erhitzen wird er weiter zersetzt und nimmt eine rothbraune Farbe an.

Zinnchlorür giebt einen voluminösen weissen Niederschlag.

Goldchlorid giebt einen gelben Niederschlag; nach längerem Erwärmen scheidet sich Gold in Gestalt eines braunen Pulvers aus.

Mit Platinchlorid bringt die Basis einen gelblichweissen Niederschlag hervor, welcher sich beim Erwärmen mit grosser Leichtigkeit auflöst; beim Erkalten scheidet sich eine grosse Menge krystallinischer Blättchen aus, während die darüber stehende Flüssigkeit vollkommen klar bleibt. Erst nach sehr lange fortgesetztem Erhitzen tritt eine Zersetzung ein, indem sich ein schwarzes Pulver ausscheidet. Es gewinnt den Anschein, als bilde sich hier ein Doppelsalz, worüber weitere Untersuchungen entscheiden müssen.

Versetzt man die Basis mit einem starken Ueberschuss von Schwefelwasserstoff, so entsteht ein weisser, erst nach längerem Stehen gelb, dann braun und zuletzt schwarz werdender Niederschlag.

Das Quecksilberäthyloxyd besteht, berechnet aus seinen correspondirenden Verbindungen, aus:

2	Atomen	Quecksilber	200	84,39
4	„	Kohlenstoff	24	10,13
5	„	Wasserstoff	5	2,11
1	„	Sauerstoff	8	3,37
			237	100,00

Die Zusammensetzung seines Hydrates ist:

1	Atom	Quecksilberäthyloxyd	237	96,34
1	,,	Wasser	9	3,66
			246	100,00

Salpetersaures Quecksilberäthyloxyd = $(Hg_2Ae)O, NO_5$.

Man erhält diese Verbindung direct durch Sättigen der Basis mit Salpetersäure. Nach dem Verdampfen der Lösung auf dem Wasserbade bleibt das Salz als eine ölige Flüssigkeit zurück, welche nach dem Erkalten vollkommen erstarrt und jetzt ein talgartiges Aussehen hat. Sie ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, beim Erhitzen brennt sie unter schwachem Verpuffen ab.

Die Bestimmung der Salpetersäure geschah durch Barytwasser, wie bereits bei der Analyse des salpetersauren Bisäthyloxyds näher angegeben wurde.

0,500 Substanz gaben **0,203** BaO, SO_3 = **18,80** p. C. NO_5.
0,905 „ gaben:
0,280 Kohlensäure = **8,44** p. C. C.
0,150 Wasser = **1,84** „ H.

Oder:

					Gefunden.
2	Atome	Quecksilber	200	68,73	
4	,,	Kohlenstoff	24	8,23	8,44
5	,,	Wasserstoff	5	1,74	1,84
1	,,	Sauerstoff	8	2,75	
1	,,	Salpetersäure	54	18,55	10,80
			281	100,00	

Schwefelsaures Quecksilberäthyloxyd = $(Hg_2Ae)O, SO_3$.

Diese Verbindung wurde durch Zersetzung des Chlorquecksilberäthyls mittelst schwefelsauren Silberoxyds erhalten. Es ist zu diesem Behuf nicht erforderlich, das schwefelsaure Silberoxyd in Lösung anzuwenden, es genügt, dasselbe sehr fein gepulvert mit der weingeistigen Lösung des Clhorquecksilberäthyls zu schütteln, nur müssen beide Salze genau nach ihren stöchiometrischen Werthen zusammergebracht werden. Durch Verdunsten der weingeistigen, vom Chlorsilber abfiltrirten, Lösung erhält man das Salz in silberglänzenden Blättchen krystallisirt.

Bei der Elementaranalyse dieser Verbindung wurde zugleich eine ziemlich annähernde Bestimmung des Quecksilbers erzielt.

0,500 Substanz gaben 0,210 BaO, SO_3 = 14,40 p. C. SO_3.
0,700 „ gaben:

0,228	Kohlensäure	= 8,88	p. C.	C.
0,120	Wasser	= 1,90	„	H.
0,500	Quecksilber	= 71,43	„	Hg.

Oder:

					Gefunden.
2	Atome	Quecksilber	200	72,203	71,43
4	„	Kohlenstoff	24	8,664	8,88
5	„	Wasserstoff	5	1,805	1,90
1	„	Sauerstoff	8	2,888	
1	„	Schwefelsäure	40	14,440	14,40
			277	100,000	

Phosphorsaures Quecksilberäthyloxyd = $(Hg_2Ae)O, PO_5$?

Ich zersetzte zur Darstellung dieser Verbindung dreibasisch-phosphorsaures Silberoxyd durch Chlorquecksilberäthyl; beide Salze wurden mehrere Stunden lang mit schwachem Weingeist digerirt, das Chlorsilber durch Filtration getrennt und das Filtrat zur Abscheidung des etwa noch unzersetzten Chlorquecksilberäthyls bei möglichst gelinder Wärme stark concentrirt. Die zurückbleibende syrupdicke Flüssigkeit wurde mit Wasser gemischt in welchem das phosphorsaure Salz sehr leicht löslich, das Chlorquecksilberäthyl hingegen unlöslich ist, und mehrere Tage über Schwefelsäure im luftleeren Raume stehen gelassen. Die Verbindung stellte sich jetzt als eine zähe, durchscheinende, fast farblose Masse dar.

Zum Zweck der Analyse wurde das Salz mittelst chlorsauren Kalis und Salzsäure oxydirt und nach vollständiger Austreibung des Chlors die mit Wasser verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff versetzt; das Schwefelquecksilber ward bei 100° getrocknet; die Phosphorsäure aus dem Filtrat nach Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde gefällt und durch Glühen als pyrophosphorsaure Talkerde bestimmt. Die Resultate der Analyse werde ich später liefern.

Ich habe ausser den bisher beschriebenen Verbindungen noch das kohlensaure, oxalsaure und essigsaure Salz des Quecksilberäthyloxyds dargestellt, doch waren die erhaltenen Quantitäten dieser Salze zu gering, um Analysen mit denselben vornehmen zu können. Diese 3 Salze sind sämmtlich krystallisirbar, am schwierigsten das kohlensaure Salz. Ich stellte letzteres dar durch Zersetzung des Chlorquecksilberäthyls mit kohlensaurem Silberoxyd in gelinder Wärme; nach Ausscheidung des Chlorsilbers war im Filtrate immer noch eine beträchtliche Menge von Silberoxyd gelöst enthalten, und erst nach viermaligem Abdampfen und Filtriren wurde ein reines Salz erhalten. Dieses krystallisirt schwierig, bei länger fortgesetztem Abdampfen bei 50° hinterbleibt eine syrupdicke Masse, die sich leicht in Wasser und Weingeist löst, auf Zusatz stärkerer Säuren sogleich Kohlensäuregas entwickelt. Die hypothetische Formel: $(Hg_2Ae)O, CO_2$ verlangt:

2	Atome	Quecksilber	200	77,22
1	„	Aethyl	29	0,20
1	„	Sauerstoff	8	3,09
1	„	Kohlensäure	22	8,49
			259	100,00

Schlussbemerkungen.

Stellt man die in vorliegender Abhandlung erhaltenen Resultate zusammen, so ergeben sich in theoretischer Hinsicht nicht uninteressante Relationen. So ist die Reihe der Verbindungen, welche das Bisäthyl zu bilden vermag, folgende:

Bisäthyloxyd	$= BiAeO_2$.
Jodbisäthyl	$= BiAeJ_2$.
Brombisäthyl	$= BiAeBr_2$.
Chlorbisäthyl	$= BiAeCl_2$.
Schwefelbisäthyl	$= BiAeS_2$.
Salpetersaures Bisäthyloxyd	$= BiAeO_2, 2CO_5$.

Es kann angenommen werden, dass in diesen Verbindungen 2 Atome Sauerstoff, Jod etc. die 2 ausgetretenen Atome Aethyl des Bistriäthyls substituiren. In ähnlicher Weise liesse sich diese Hypothese für die Verbindungen

des Quecksilberäthyls zur Geltung bringen; wird nämlich das Atom des Quecksilbers doppelt so hoch angenommen, als gewöhnlich geschieht, so wird Quecksilberoxydul = HgO und Quecksilberoxyd = HgO_2. Das Quecksilberäthyl entspricht dann dem Quecksilberoxydul = HgAe, und die Verbindungen dieses Radikals correspondiren dem Quecksilberoxyd. Aehnliche Betrachtungen hat auch bereits Frankland über die Zusammensetzung der organischen Metall-Verbindungen angestellt. Gegen die Richtigkeit dieser Ansicht lassen sich jedoch sehr stichhaltige Argumente geltend machen. Es ist klar, dass jene Hypothese in ihren Consequenzen voraussetzt, dass der Sauerstoff durch organische Radikale, wie Aethyl, Methyl, substituirbar sein muss; da nun aber diese Radikale in diesen Verbindungen sämmtlich die Functionen des Wasserstoffs übernehmen, so ergiebt sich als einfache Folgerung, dass auch der Wasserstoff durch Sauerstoff substituirbar sein müsse. Nimmt man also an, im Wasser könne Wasserstoff durch Sauerstoff vertreten werden, so muss eine Verbindung resultiren, welche aus 2 Atómen Sauerstoff besteht. Ohne hier die Frage näher erörtern zu wollen, ob überhaupt der Sauerstoff Bestandtheil eines Radikals sein kann, was bekanntlich nicht von allen Chemikern angenommen wird, ergeben sich bei näherer Beleuchtung des Gegenstandes doch noch ganz andere Beziehungen, welche deutlich zeigen, dass das Aethyl mit den Metallen in einer besonderen innigen Art der Vereinigung verbunden ist. Wären diese Verbindungen den unorganischen gleich zusammengesetzt, so müssten auch die Metalle dieselbe Stelle und Rolle in den Verbindungen einnehmen, wie in den entsprechenden unorganischen Verbindungen derselben; es wäre bei Annahme jener Hypothese kaum die Thatsache erklärbar, dass die Metalle in ihren organischen Verbindungen durch ihre gewöhnlichen Reagentien nicht mehr zu erkennen sind, mithin ihren anorganischen Typus in keiner Weise mehr geltend machen. Noch auffallender tritt eine Verschiedenheit derselben hervor in der Reaction auf den thierischen Organismus; so ist beispielsweise in den Verbindungen des Stibäthyliums die brechenerregende

Eigenschaft des Antimons vollständig aufgehoben. Bringt man Chlorquecksilberäthyl mit Zink zusammen, so wird das Quecksilber gefällt und es entsteht Chlorzinkäthyl. Gegenwärtig werden in dem Laboratorium der Breslauer Universität über die Verhältnisse der elektropositiven Metalle zu Quecksilberäthyl Untersuchungen angestellt, und obschon dieselben erst begonnen, ich daher über die Resultate noch nichts mitzutheilen vermag, so ist es doch in hohem Grade wahrscheinlich, dass bei der genannten Einwirkung des Zinks das Quecksilber im Quecksilberäthyl einfach durch Zink substituirt wird, demnach die Formel für das Chlorzinkäthyl = $(Zn_2Ae)Cl$ sein muss. Nach Frankland muss dann auch das Atom des Zinks doppelt so hoch angenommen werden, als gewöhnlich geschieht, für welche Annahme aber keine andere Thatsache spricht. Alle Verhältnisse, welche die Verbindungen der Metalle mit den organischen Radikalen darbieten, sprechen ganz entschieden für die Ansicht, dass die Metalle selbst in wirklich organischer Zusammensetzung mit den Radikalen (Aethyl, Methyl etc.) vereint sind. Sie bilden mit denselben einen Atomencomplex, welcher sich wie ein Element gegen Sauerstoff, Schwefel, die Haloide etc. verhält; letztere Elemente verbinden sich in denselben Atomverhältnissen mit dem Quecksilberäthyl, wie mit dem Quecksilber selbst. Die 2 Atome Quecksilber in der Verbindung haben auf die Verbindungsverhältnisse keinen Einfluss, und es ist in einem hohen Grade wahrscheinlich, dass das bis jetzt bekannte Quecksilberäthyl das erste Glied einer Reihe von ähnlichen Radikalen ist, in welcher die Quecksilber- und Aethyl-Atome eine aufsteigende Gruppe bilden. Für diese Annahme spricht namentlich die Existenz der Verbindungen, welche das Zinn mit dem Aethyl zu bilden vermag, in denen 1, 2 bis 6 Atome Zinn in die Radikale eintreten.

Nach der Ansicht von Frankland müsste beispielsweise das Elaylstannäthyl = Sn_4Ae_4 noch 4 Atome Sauerstoff aufnehmen, um eine dem Zinnoxyd entsprechende Zusammensetzung zu haben; dasselbe vereinigt sich aber gleich dem Zinnäthyl = SnAe nur mit 1 Atom Sauerstoff zu einem Oxyde, welches dann auch nur 1 Atom Säure

zur Sättigung erfordert. So weit bis jetzt die Untersuchungen dieser organischen Metallverbindungen reichen, zerfallen dieselben in 2 Hauptgruppen, deren eine 1 Atom Metall auf 1, 2, 3 und 4 Atome organisches Radikal enthält; hierher gehören die Metalle Bi, Sb und As. In die Verbindungen der anderen Gruppe gehen mehrere Atome Metall ein; zu dieser gehören bis jetzt Sn, Pb und Hg.

LXVII.

Notizen.

1) *Ueber die Verbreitung des Goldes*

haben Percy und R. Smith weitere Versuche gemacht (s. d. Journ. LIX, 178) und haben es in sehr vielen Proben von Blei und dessen Verbindungen aufgefunden und zwar:

1. in einem Stück einer Bleiröhre von der grossen Ausstellung,
2. „ „ „ von Pattinson's krystallisirtem Blei,
3. „ „ „ Blei von Nenthead Werk bei Alston,
4. „ „ „ „ „ Toscana aus der grossen Ausstellung,
5. „ „ „ „ einer österreichischen Sammlung (Bleiberger Probirblei),
6. „ „ „ „ (Przibramer Weichblei),
7. „ „ „ „ „ Hartblei),
8. „ Mennige, die aus Snail-beach-Blei (Shropshire) gemacht war,
9. „ „ „ „ Derbyshire-Blei gemacht war,
10. „ Bleiglätte v. Buttons, in Gestalt dünner Schuppen,
11. „ „ „ G. James's „ „ von Pulver,
12. „ „ „ Caplins, „ „ „ „
13. „ „ „ Birmingham, in „ dünner Schuppen,
14. „ Bleiweiss „ C. Buttons (soll durch Fällung von $\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ mit $\dot{Na}\ddot{C}$ bereitet sein),
15. „ „ „ G. James's,
16. „ „ „ Caplins,
17. „ Bleioxychlorid Pattinsons,
18. „ „ von Blundell, Spence & Co.
19. „ Bleizucker von Buttons,
20. „ „ „ Barnes's.

Die Methode der Prüfung war folgende: Das Blei wurde cupellirt, der Silberregulus gefletscht, auf einem Uhrglas zuerst mit sehr verdünnter Salpetersäure bei mässiger Wärme, dann mit starker Salpetersäure behandelt. Der schwarze Rückstand wurde gewaschen, auf weissem Schreibpapier getrocknet, mit dem Polirstahl gerieben, auf dem Papier mit Gummi festgeklebt und in Gläsern aufbewahrt.

Die Mengen des gefundenen Goldes waren stets unwägbar, selbst für die feinste Waage, obwohl meist 2000 Grs. und mehr Blei in Arbeit genommen wurden.

(Philos. Mag. Febr. 1854. No. 43. Vol. VII, p. 126.)

---

2) *Ueber die Veränderung der zu Schiffsbeschlägen angewendeten Bronzen.*

Von A. Bobierre.

(*Compt. rend.* XXXVIII, p. 122.)

Ich habe in meinen früheren Mittheilungen*) über die Constitution der zu Beschlägen der Schiffe dienenden Bronzen gezeigt, dass die Untauglichkeit dieser Produkte sehr oft von einer ungleichmässigen Vertheilung der voltaischen Elemente, die bestimmt sind, auf das Meerwasser zu reagiren, herrührt, und dass diese ungleichmässige Vertheilung von zwei Ursachen abhängt: 1) von der geringen Menge des in der Legirung enthaltenen Zinns (bisweilen 2,3 bis 2,5 p. C.); 2) von der Unreinheit des Kupfers, welche es zu einer regulären Verbindung unfähig macht. Zu den Beispielen, auf welche ich mich bei dieser Behauptung stützte, kann ich jetzt folgende beiden hinzufügen:

Im April 1851 wurde das Schiff *la Sarah*, dessen erster Bronzebeschlag nach 18 Monaten vollständig durchbohrt war, auf's Neue beschlagen. Ich untersuchte die neue Bronze, nachdem sie bereits aufgelegt war, und das Resultat meiner Prüfung wurde unter Siegel niedergelegt. Als ich vor einigen Wochen von dem Rheder der *Sarah* erfuhr, dass diese Bekleidung defect geworden sei, und dass man einen grossen Theil der Metalltafeln habe erneuern müssen, liess ich mein versiegeltes Gutachten durch den Secretair der Handelskammer von Nantes öffnen. Der

*) Dies. Journ. LX, 183.

Rheder konnte sich überzeugen, dass die Bronze der *Sarah* nur 2,8 p. C. ungleichmässig vertheilten Zinns enthielt, und dass die unvortheilhafte Anwendung vollkommen vorausgesagt war.

Die zweite Thatsache ist folgende: Der Rheder des Schiffes *Aequator* von Nantes, dessen Bronze zwölf Jahre ausgehalten hatte, schickte mir vor einigen Tagen eine Probe dieser schönen Legirung, in der ich 5,5 p. C. vollkommen gleichmässig vertheilten Zinns fand. Diese Legirung enthielt ziemlich viel Arsenik, was beweist, dass die Gegenwart dieses Metalls, die in den Beschlägen von rothem Kupfer in der Regel von Nachtheil ist, nicht nothwendig einen Fehler in die Constitution der Bronzen bringt.

---

3) *Als Gefässe zur Aufbewahrung der Flusssäure*

eignen sich nach Städeler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, p. 137) sehr gut Flaschen von Gutta-Percha mit Pfropfen desselben Stoffs. Auch vulcanisirtes Caoutschouk widersteht der Einwirkung jener Säure, selbst wenn dieselbe so concentrirt ist, dass sie raucht.

Daher benutzt der Verf. auch Leitungsröhren jenes Materials bei der Darstellung der Flusssäure. Er befestigt an dem Bleirohr, welches auf dem bleiernen Kolben, aus dem sich das Gas entwickelt, gesteckt ist, eine dickwandige Röhre vulcanisirten Caoutchoucs und leitet diese in die zur Aufbewahrung bestimmte Gutta-Percha-Flasche mit der bekannten Vorsichtsmassregel, dass die Mündung der Röhre nicht unter das vorgeschlagene Wasser taucht.

---

4) *Analyse einiger natürlicher borsaurer Salze.*

Prof. Bechi hat zufolge eines Briefs von Meneghini an J. D. Dana (Sillim. Journ. Vol. XVII, No. 49, p. 129) folgende borsaure Salze untersucht, die als Inkrustationen an den Bädern der Lagunen von Toscana vorkommen:

1. *Lagonit.*

$\dddot{B}$	47,955
$\dddot{Fe}$	36,260
$\dot{H}$	14,016
$\dddot{Si}$	
$\dot{Mg}$	1,760
$\dot{Ca}$	

Formel: $\dddot{Fe}\dddot{B}_3 + 3\dot{H}$.

2. *Hayesin.*

$\dddot{B}$	51,135
$\dot{Ca}$	20,850
$\dot{H}$	26,250
$\dddot{Si}$	
$\dddot{Al}$	1,750
$\dot{Mg}$	

Formel $\dot{Ca}\dddot{B}_2 + 4\dot{H}$.

3. *Borax.*

$\dddot{B}$	43,559
$\dot{Na}$	19,254
$\dot{H}$	37,187

Formel: $\dot{Na}\dddot{Br}_2 + 6\dot{H}$.

4. *Larderellit*, eine neue Species, weiss und sehr leicht, geschmacklos, erscheint unter dem Mikroskop als aus kleinen, schiefen, rechtwinkligen Tafeln bestehend (nach Amici's Messung M : T = 110°). Zusammensetzung:

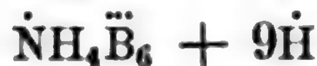
$\dddot{B}$	68,556
$\dot{NH}_4$	12,734
$\dot{H}$	18,325

Formel: $\dot{NH}_4\dddot{B}_4 + 4\dot{H}$.

In heissem Wasser löst sich das Mineral und zersetzt sich in ein neues krystallinisches Salz, welches aus

$$\dot{NH}_4\dddot{B}_6 + 9\dot{H}$$

besteht.



5) *Die Bildung künstlicher krystallisirter Mineralien auf nassem Wege*

hat Vohl (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, p. 114) dadurch sehr erleichtert gefunden, dass er sehr verdünnte Lösungen der sich zersetzenden Salze durch eine Menbran langsam zu einander treten liess. Dies wird am zweckmässigsten und einfachsten auf folgende Weise erreicht: Man sprengt aus zwei Arzneigläsern den Boden aus und überbindet diese Oeffnungen mit einer Membran. Das eine Glas (a) füllt man ungefähr zu $^2/_3$ mit Kochsalzlösung (damit die Membran nicht faule), das andere (b) mit einer der zu zersetzenden Salzlösungen. Beide werden dann in ihren Hälsen durch eine krumm gebogene Glasröhre, die durch Korke geht, vereinigt und die Korke mit Siegellack luftdicht gemacht. Das Glas (a) bleibt in freier Luft, während Glas (b) in die andere Salzlösung, welche diffundiren soll, getaucht wird. In dem Maasse nun, wie die Verdunstung von der Membran des Glases (a) aus vor sich geht, tritt Salzlösung aus dem äussern Gefäss in das Glas (b) und zersetzt sich mit der hier befindlichen Salzlösung. Man kann den Prozess beliebig verlangsamen, wenn man die Membran des Glases (a) theilweis mit alkoholischer Schellacklösung zustreicht.

Auf diese Weise erhielt der Verf. ziemlich ansehnliche Krystalle von unlöslichen Verbindungen, wie chromsaures Blei-, Wismuth- und Zinkoxyd, kohlensauren Kalk und kohlensaures Bleioxyd, Bitterspath u. a.

---

6) *Eine natürliche ostindische Soda*

war nach L. Pfeiffer (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, p. 219) ein braunes, gröbliches, etwas feuchtes Pulver, welches nur theilweis in Wasser zu einer braunen Flüssigkeit sich löste, die sich später trübte.

Die Soda, bei 120° C. getrocknet, wurde auf die gewöhnliche Art analysirt, indem das Wasser direct, die Kohlensäure durch Verlust im Will'schen Apparat und die

Alkalien als Chlormetalle, nachdem die Phosphorsäure mittelst essigsauren Bleioxyds und der Ueberschuss des letztern durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak entfernt war, ermittelt wurden. Wasser zog 44,03 p. C. Lösliches aus. Die Soda bestand in 100 Th. aus:

$\dddot{Si}$ u. Sand	34,65
$\overline{\dddot{Fe}}$	1,08
$\overline{\dddot{Al}}$	0,26
$\dot{Ca}$	0,16
$\dot{Mg}$	0,30
$\dot{Na}$	22,59
$\dot{K}$	2,65
$\ddot{C}$	16,00
$\dddot{S}$	4,01
Cl	0,29
$\dot{H}$	17,59
	100,08

Sie enthielt also 35,31 p. C. kohlensaures Natron.

---

7) *Der Osteolith (Phosphorit) von Amberg*

besteht nach Ernst Schröder (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 221) in 100 Th. aus:

$\dot{Ca}$	48,16
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	42,00
$\dddot{Si}$	4,97
$\overline{\dddot{Fe}}$	1,56
$\dot{Mg}$	0,75
$\dot{K}$	0,04
$\dot{Na}$	0,02
$\ddot{C}$	2,21
$\dot{H}$	1,31
	101,02

Er ist weiss, hier und da rothbraun und gelbbraun gefleckt, ist leicht zerreiblich, hängt stark an der Zunge und riecht befeuchtet wie Thon. Spec. Gew. = 2,89.

Als $\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ beträgt der Gehalt an phosphorsaurem Kalk 89,43 p. C.

8) *Ein ostindischer Magnesit von Madras*

war nach L. Pfeiffer (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 219) in 100 Th. Th. so zusammengesetzt:

$\dot{\text{Mg}}$	46,12
$\ddot{\text{C}}$	50,64
$\dot{\text{K}}$	0,67
$\dot{\text{Na}}$	0,42
$\dot{\text{Ca}}$	0,35
$\dddot{\text{Al}}$	0,26
$\dddot{\text{Si}}$	0,23
$\dot{\text{H}}$	0,16
$\overset{\therefore\,\cdot\cdot}{\text{P}}$ u. Cl	Spuren
	98,85

Spec. Gew. = 2,90.

---

9) *Ein römischer Cement,*

aus London stammend, wurde von Dr. Friedr. Pfaff (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 219) folgendermassen zusammengesetzt gefunden:

$\dot{\text{Ca}}$	39,46	
$\dddot{\text{Al}}$	7,40	
$\dot{\text{Mg}}$	0,41	
$\dot{\text{K}}$	1,07	
$\dot{\text{Na}}$	0,78	
$\dddot{\text{Fe}}$	11,06	
$\dddot{\text{Si}}$	23,45	
$\ddot{\text{C}}$	9,74	
$\dddot{\text{S}}$	1,52	
$\overset{\therefore\,\cdot\cdot}{\text{P}}$	0,34	
S	0,48	(an Ca gebunden)
$\dot{\text{H}}$	2,94	
	98,65	

Der Schwefel wurde als Schwefelblei gewogen (also nach Rose's Untersuchungen [s. Pogg. Ann. XCI, 110] nicht ganz richtig bestimmt) und befand sich in dem mit

Wasser ausziehbaren Theile des Gesteins, welches übrigens durch Salzsäure völlig aufschliessbar war.

---

10) *Ueber einen neuen Firniss zur heliographischen Gravirung auf Stahlplatten*

theilt Niepce de Saint-Victor (*Compt. rend. XXXVII*, p. 667) Folgendes mit: Der Firniss, den ich zur heliographischen Gravirung auf Stahl dargestellt habe, besitzt die Flüssigkeit des Eiweisses; er breitet sich eben so leicht als Collodium aus und trocknet eben so schnell, so dass man 10 Minuten, nachdem man ihn auf die Platte gestrichen hat, schon operiren kann. Seine Zusammensetzung ist folgende:

Benzin	100	Gr.
(*Bitume de Judée*) reines Judenpech	5	„
Reines gelbes Wachs	1	„ *)

Auch habe ich das Lösungsmittel**) in folgender Weise geändert:

Naphthaöl	5	Th.
Benzin	1	„

Es ist mir gelungen, meinen Firniss so empfindlich für das Licht zu machen, dass man die Operation in 10 Minuten oder höchstens einer Viertelstunde in der Cammera obscura ausführen kann, und bei Einwirkung des directen Sonnenlichts genügen einige Minuten.

Man macht den Firniss empfindlich, indem man auf die Platte wasserfreien Aether giesst, der einige Tropfen Lavendelöl enthält.

Wenn die Platte trocken ist, setzt man sie dem Lichte aus.

Ist die heliographische Operation beendigt, so ätzt man die Stahlplatte nach der von Lemaitre angegebenen Weise (dies. Journ. LIX, 363).

---

*) Wenn die Substanzen gelöst sind, drückt man den Firniss durch ein Tuch, lässt ihn dann ruhen, um ihn abzugiessen: ist der Firniss zu dick, so fügt man Benzin hinzu.

**) Dies. Journ LIX, 363.

Bemerkungen. Die Stahlplatte muss, bevor man den Firniss aufstreicht, vollkommen gereinigt sein; deshalb nimmt man den Firniss mit Naphthaöl weg und wendet dann Alkohol und Tripel mit Baumwolle an, um vollständig zu trocknen. Feuchtigkeit muss man auf alle mögliche Weise vermeiden, denn sie ist dem Firniss nachtheilig. Die Platte mit dem Kupferstich muss zwei bis drei Stunden dem Lichte ausgesetzt werden, wenn mittelst Contact's operirt wird (ohne Aether); übrigens hängt dies von der Intensität des Lichts und der Dicke der Firnissschicht ab. Es ist zu empfehlen, diese Schicht nicht zu dick aufzutragen.

Die Operation bei Contact scheint mir vor der in der Camera obscura hinsichtlich der Schärfe der Zeichnung den Vorzug zu haben.

Damit die heliographische Gravirung besser von Statten geht, darf das Metall nur an den Theilen, die den starken Schattenparthieen entsprechen, bloss sein; dann wird man natürlich die Halbtöne erhalten. Nachdem das Lösungsmittel entfernt ist, setzt man die Platte dem Lichte aus, um den Firniss zu trocknen und fest zu machen. Die Einwirkung des Lösungsmittels muss schnell unterbrochen werden, und wenn Wasser den Firniss wegnimmt, so ist dies ein Beweis, dass das Licht nicht genug eingewirkt hatte, oder dass Feuchtigkeit da war.

Man kann die directen oder positiven photographischen Bilder auf dünnem Papier herstellen, ohne dass es nöthig ist, sie mit Wachs zu bestreichen, und zwar habe ich dieselben sehr schön erhalten.

Der Firniss lässt sich sehr gut auf lithographischen Stein auftragen.

Ich habe versucht, in dem Firniss das Benzin durch Lavendelöl zu ersetzen; allein, obgleich dies gegen die Einwirkung des Lichts empfindlicher ist, glaube ich doch jenem den Vorzug geben zu müssen, weil es schneller verdunstet und eine gleichmässigere Schicht giebt.

Doch wird man vielleicht später das Lavendelöl mit Aether anwenden, um in der Camera obscura zu operiren.

Bei Anwendung des Lavendelöls muss man die Platte, nachdem man den Firniss aufgestrichen hat, erhitzen, um letzteren schneller zu trocknen, und dennoch muss man noch 24 Stunden warten, bevor man weiter operiren kann.

F. Delessert hat (*Compt. rend.* XXXVII, p. 880) die Anwendung dieses Firnisses als höchst vortheilhaft empfohlen und der pariser Akademie eine Stahlplatte vorgelegt, die sein Sohn Benjamin Delessert mittelst dieses Firnisses gravirt hatte.

---

11) *Analyse einer Schlacke vom Nickelschmelzen.*

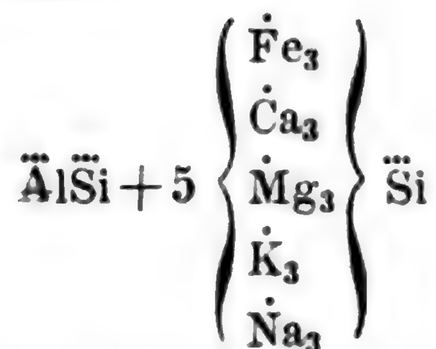
Diese Schlacke fiel nach V. Winter (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 221) auf der Dorotheahütte bei Dillenburg beim Verschmelzen von Schwefel- und Arsenik-Nickelverbindungen unter Kalk- und Quarzzuschlag im Krummofen. Sie wird von der rohen Nickelspeise abgehoben und erkaltet also rasch.

Sie ist durch und durch krystallinisch, mit Krystallgruppen hie und da angefüllt, schwarz, von 3,465 spec. Gew. bei 15°, Härte = 5,5, wird vom Magnet schwach, nach dem Umschmelzen leicht angezogen, erleidet beim Glühen keinen Gewichtsverlust, zeigt mit Phosphorsalz Eisenreaction und Kieselskelett. Mit Salzsäure zerfällt sie in einen löslichen und unlöslichen Theil, deren relative Mengen constant wie 40,7 : 59,3 stehen.

Der lösliche Theil enthielt p. C.

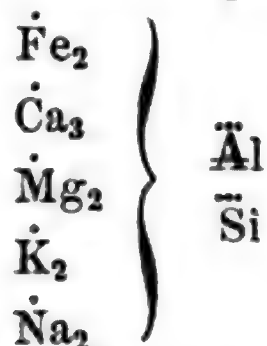
		Sauerstoff.
$\dddot{\mathrm{Si}}$	33,85	17,93
$\dddot{\overline{\mathrm{Al}}}$	6,25	2,92
$\dot{\mathrm{Fe}}$	42,85	9,52
$\dot{\mathrm{Ca}}$	10,38	2,98
$\dot{\mathrm{Mg}}$	2,88	1,11
$\dot{\mathrm{K}}$	1,36	0,23
$\dot{\mathrm{Na}}$	2,40	0,62
$\dot{\mathrm{Cu}}$	0,43	
$\dot{\mathrm{Ni}}\dot{\mathrm{Co}}\dot{\mathrm{Mn}}$	0,43	
	100	

Daraus die Formel:



$$\dddot{Al}\dddot{Si} + 5 \left\{\begin{matrix} \dot{Fe}_3 \\ \dot{Ca}_3 \\ \dot{Mg}_3 \\ \dot{K}_3 \\ \dot{Na}_3 \end{matrix}\right\} \dddot{Si}$$

oder wenn $\dddot{Al}$ als $\dddot{Si}$ vertretend gesetzt wird:

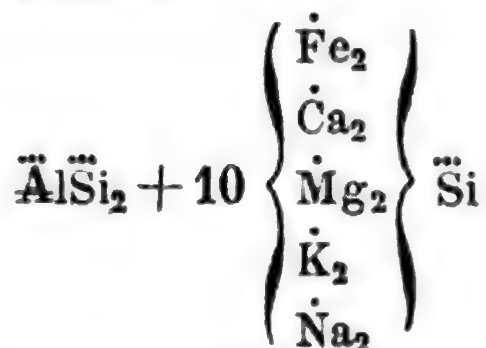


$$\left.\begin{matrix} \dot{Fe}_2 \\ \dot{Ca}_3 \\ \dot{Mg}_2 \\ \dot{K}_2 \\ \dot{Na}_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \dddot{Al} \\ \dddot{Si} \end{matrix}$$

Der unlösliche Theil enthält p. C.

		Sauerstoff.
$\dddot{Si}$	45,72	24,22
$\dddot{Al}$	4,43	2,07
$\dot{Fe}$	17,08	3,79
$\dot{Ca}$	21,36	6,10
$\dot{Mg}$	8,38	3,23
$\dot{K}$	1,13	0,19
$\dot{Na}$	1,02	0,26
$\dot{Cu}$	0,15	
$\dot{Mn}\dot{Co}\dot{Ni}$	0,47	
	99,74	

Daraus die Formel:



$$\dddot{Al}\dddot{Si}_2 + 10 \left\{\begin{matrix} \dot{Fe}_2 \\ \dot{Ca}_2 \\ \dot{Mg}_2 \\ \dot{K}_2 \\ \dot{Na}_2 \end{matrix}\right\} \dddot{Si}$$

oder wenn $\dddot{Al}$ die $\dddot{Si}$ vertritt:

$$\left.\begin{matrix} \dot{Fe}_3 \\ \dot{Ca}_3 \\ \dot{Mg}_3 \\ \dot{K}_3 \\ \dot{Na}_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \dddot{Si}_2 \\ \dddot{Al}_2 \end{matrix}$$

12) *Analyse des Gehäusedeckels von Helix pomatia.*

Nach Joy besteht das Gehäuse dieser Schnecke aus 98,5 p. C. $\dot{C}a\ddot{C}$ und 1,5 p. C. organischem Gewebe. Dr. W. Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, p. 224) vermuthete, dass der Deckel, das Spätherstgebilde der Schnecke, anders zusammengesetzt sein könnte, da das Aeussere schon anders ist. Die innere und äussere Fläche des Deckels ist nämlich mit vielen Wärzchen bedeckt, die in verdünnter Essigsäure unlöslich sind, sich aber später ohne Brausen auflösen.

Nachdem durch Kali die noch anhängende organishe Substanz entfernt war, wurde die Substanz analysirt und ergab in 100 Th.:

$\dot{C}a_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	5,73
$\dot{C}a\ddot{C}$	94,24
$\ddot{\overline{F}}e$ u. $\dot{M}g\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	Spuren

Der Deckel eines Trochus, heimisch im indischen Ocean und Mittelmeer, enthielt nach demselben Verf. in 100 Theilen:

$\dot{C}a\ddot{C}$	98,72
Organische Substanz und Spuren von phosphors. Magnesia	1,28
	100,00

---

13) *Ein Rippenknochen*

einer an Knochenbrüchigkeit zu Grunde gegangenen Kuh bestand nach Ernst Schröder (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, p. 223), nach der Methode von Heintz analysirt, aus:

$\dot{C}a\ddot{C}$	6,15
$\dot{M}g_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,13
$\dot{C}a_2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	32,10
Knorpelsubstanz	61,62
	100,00

Verglichen mit der normalen Knochensubstanz war also in dem obigen Falle eine sehr bedeutende Verminde-

rung des phosphorsauren Kalks und der phosphorsauren Magnesia eingetreten.

14) *Aluminium und Silicium*

erhielt G. Gore (Phil. Mag. March 1854. Vol. VII. No. 44, p. 227) auf galvanischem Wege, als er Chloraluminiumlösung zersetzte. Es wurde in das Gefäss mit dem Thonerdesalz ein poröses Thongefäss gesetzt, welches amalgamirtes Zink und mit 12 Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure enthielt. Das Zink wurde mit einem gleich grossen Kupferblech, welches in der Thonerdelösung stand, verbunden. Nach einigen Stunden war letzteres mit einem bleifarbigen Ueberzug versehen, der polirt, weiss wie Platin wurde, in der Luft und in Wasser nicht anlief, aber durch Schwefel- oder Salpetersäure angegriffen wurde. In der Wärme und bei Anwendung einer Kupferplatte, die kleiner als die Zinkplatte war, bildete sich der Ueberzug in $^1/_2$ Minute. Er entstand auch in Alaunlösung und in essigsaurer Thonerde, auch in Salzsäure, die mit Pfeifenthon gekocht war.

Silicium setzte sich in einem ähnlichen Apparat ab aus einer Lösung, die durch Zusammenschmelzen von 1 Th. $\dddot{Si}$ und $2^1/_4$ Th. $\dot{K}\ddot{C}$ und Auflösen von 40 Grs. in 1 Unze bereitet war, am schnellsten, wenn ein Paar kleine Smee'sche Batterien eingeschaltet wurden. Das abgesetzte Metall war fast silberweiss.

---

15) *Reaction auf Anilin.*

Beissenhirtz bemerkte (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, p. 376), dass Anilin oder ein Salz desselben, mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf einer Porzellanfläche befeuchtet und einem Tropfen chromsaurer Kalilösung vermischt, nach einigen Minuten rein blau wird, verschieden vom Blau des Strychnins. Nach einiger Zeit aber verschwindet die Farbe wieder.

---

16) *Reagens auf Manganverbindungen.*

Als eine Probe, die sehr geringe Mengen Mangans angiebt, empfiehlt E. Davy (Phil. Magaz. March. 1854. Vol. VII, No. 44, p. 221) die Lösung von Kalihydrat in gleichem Theil Wasser, von welcher auf die fein gepulverte Manganverbindung ein Tropfen gegossen und auf einem Silberblech geglüht wird; es zeigt sich die bekannte grüne Färbung. Kali ist empfindlicher als Natron und als die bekannte Mischung von Soda und Salpeter oder Salpeter allein. Ist die Manganverbindung in Lösung, so fügt man einen Tropfen zu dem Tropfen der Kalilösung auf dem Silberblech.

Sehr empfindlich soll auch die Probe mittelst Kaliumeisencyanür sein. Man glüht auf einem Platinblech gleiche Volumina Schwefelblumen und der zu untersuchenden trocknen Manganverbindung, löst in Wasser und versetzt das Filtrat mit dem Doppelcyanür; es bildet sich ein weisser Niederschlag.

Man erhält schwefelsaures Manganoxydul, wenn Eisenvitriollösung mit überschüssigem Manganoxyd eine Zeit lang gekocht wird. Analog bildet sich Manganchlorid aus Eisenchlorür und Manganoxyd.

---

17) *Den gelben Farbstoff in der Quercitronrinde,*

den Bolley Quercitronsäure genannt hat, fand L. Rigaud (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 136) zu jener Classe von Substanzen gehörig, die gepaarte Verbindungen von Kohlenhydraten sind; denn er zerfällt bei der Behandlung mit verdünnten Säuren in Zucker und einen andern gelben Körper, den R. mit dem Namen *Quercetin* belegt. Die quantitative Zusammensetzung dieses Stoffs wird der Verfasser später mittheilen.

LXVIII.
Ueber verschiedene Doppelsalze der Molybdänsäure und Wolframsäure.

Von

Heinrich Struve.

(Bullet. de St. Petersbourg, Tom. XII, 9. 10.)

Erste Abhandlung.

Doppelsalze der Molybdänsäure.

Das eigenthümliche Bestreben der Molybdänsäure und Wolframsäure mit den Alkalien saure Salze zu bilden und die analoge Zusammensetzung dieser Säuren mit der Schwefelsäure, nämlich auf 1 Aequivalent Metall 3 Aequivalente Sauerstoff zu enthalten, veranlasste mich zu untersuchen, ob man mit diesen Säuren nicht auch Verbindungen darstellen könnte, die eine analoge Zusammensetzung, wie die verschiedenen Alaune der Schwefelsäure zeigen würden, in der Art, dass, wenn durch die Formel $\dot{R}\dddot{S} + \dddot{\bar{R}}\dddot{S}_3 + xH$ die Alaune bezeichnet werden, in diesen Doppelsalzen die Schwefelsäure durch ein oder mehrere Aequivalente Molybdänsäure oder Wolframsäure vertreten würde.

Dass überhaupt derartige Verbindungen existiren, liessen einige wenige sehr unvollständige Beobachtungen vermuthen, die theils Svanberg und ich im Verlauf unserer Arbeit über das Aequivalent des Molybdäns*) gemacht, theils Schneider**) in seiner Arbeit über das Aequivalent des Wolframs, theils Laurent***) bei seiner Untersuchung verschiedener Verbindungen der Wolframsäure mitgetheilt hatten. Laurent†) giebt sogar ver-

*) Dies. Journ. XLIV, 257.
**) Dies. Journ. L, 155.
***) *Ann. de Chim. et de Phys. XXI, 54* und dies. Journ. XLII, 116.
†) *Compt. rend. 1850. Tom. XXXI, 692.*

schiedene Formeln solcher eigenthümlicher Doppelsalze an, doch verdienen diese Mittheilungen sehr wenig Zutrauen, da er diese Salze nicht näher beschreibt, weder die Eigenschaften derselben, noch die einzelnen Analysen angiebt. Wenn man Laurent's Formeln dieser Salze näher betrachtet, so kann man denselben gewiss nicht beistimmen und es ist höchst wahrscheinlich, dass Laurent nur Gemenge untersucht hat. Weiter auf die Arbeiten von Laurent einzugehen gehört nicht hierher, indem ich später auf dieselben zurückkommen werde.

Meine Annahme fand ich auf eine ausgezeichnete Art bestätigt, und in vorliegender ersten Abhandlung habe ich die Ehre, der Akademie meine Erfahrungen und Resultate über diese neuen Doppelverbindungen der Molybdänsäure zur Beurtheilung vorzulegen, indem ich nebenbei verschiedene Proben dieser neuen Salze beilege.

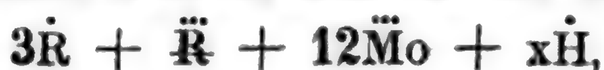
Ausser diesen Doppelsalzen werde ich hier noch verschiedene andere Salze der Molybdänsäure beschreiben, die mir im Verlauf meiner langen Arbeit über diese Verbindungen aufgestossen sind.

In der zweiten Abhandlung werde ich die entsprechenden Doppelverbindungen der Wolframsäure beschreiben, über die ich jetzt nur sage, dass sie mit den hier weiter unten beschriebenen Molybdänverbindungen nicht isomorph sind.

In diesen Cyclus von Untersuchungen gehören auch die Verbindungen der Vanadinsäure, da sie mit der Molybdänsäure und Wolframsäure eine analoge Zusammensetzung hat, doch in diesem Augenblick fehlt mir hierzu das nöthige Material, so dass ich diese Untersuchung auf fernere Zeiten mir vorbehalten muss.

Zur Darstellung der Doppelsalze der Molybdänsäure bilden die Ausgangspunkte das dreifach-molybdänsaure Kali $= \dot{K}a\dddot{M}o_3 + 3\dot{H}$, das dreifach-molybdänsaure Natron $= \dot{N}a\dddot{M}o_3 + 7\dot{H}$ und das gewöhnliche molybdänsaure Ammoniumoxyd-Doppelsalz $= \dot{A}m\dddot{M}o_3 + \dot{A}m\dddot{M}o_2 + 3\dot{H}$. Kocht man eine Lösung des einen oder des anderen dieser Salze mit frischgefälltem Thonerdehydrat, Chromoxydhy-

drat, Eisenoxydhydrat oder Manganoxydhydrat, so werden nach und nach kleine Quantitäten dieser Oxyde aufgelöst und aus den Lösungen erhält man durch Abdampfen und Krystallisiren die verschiedenen molybdänsauren Doppelsalze. Es ist aber hierbei zu beobachten, dass von dem sauren molybdänsauren Alkali ein grosser Ueberschuss vorhanden sein, und dass das Kochen viele Stunden lang fortgesetzt werden muss, damit sich etwas grössere Quantitäten dieser Oxyde auflösen. Den Gesetzen der Isomorphie nach liess sich erwarten, dass, da alle diese 4 Oxyde mit den molybdänsauren Alkalien krystallinische Doppelsalze eingehen, diese Salze dieselbe Zusammensetzung und ebenso auch dieselbe Krystallform besitzen würden. Diesem entsprechen die von mir untersuchten Doppelsalze nicht ganz, indem das Salz mit Manganoxyd eine Ausnahme davon macht. Am Einfachsten übersieht man dieses aus der Zusammenstellung der Formeln. Die Doppelsalze mit Thonerde, Chromoxyd und Eisenoxyd lassen sich durch folgende allgemeine Formel anschaulich machen:



$$3\dot{R} + \dddot{R} + 12\dddot{Mo} + x\dot{H},$$

wo

$$\dot{R} = \dot{Ka}, \dot{Am}, \dot{Na}$$

und

$$\dddot{R} = \dddot{Al}, \dddot{Cr}, \dddot{Fe},$$

Die Doppelverbindungen des Manganoxyds dagegen werden ausgedrückt durch die Formel:

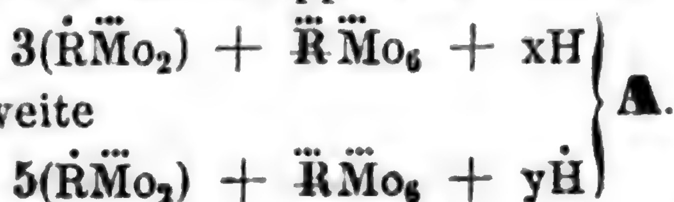
$$5\dot{R} + \dddot{Mn} + 16\dddot{Mo} + y\dot{H},$$

wo

$$\dot{R} = \dot{Ka}, \dot{Am}, \dot{Na}$$

sein kann.

Wie man in diesen beiden Gruppen von Salzen die Elemente anzuordnen hat, ist schwer zu entscheiden und es lassen sich darüber verschiedene Annahmen aufstellen. Mir scheinen am wahrscheinlichsten folgende rationelle Formeln; für die erste Gruppe von Salzen



$$3(\dot{R}\dddot{Mo}_2) + \dddot{R}\dddot{Mo}_6 + x\dot{H}$$

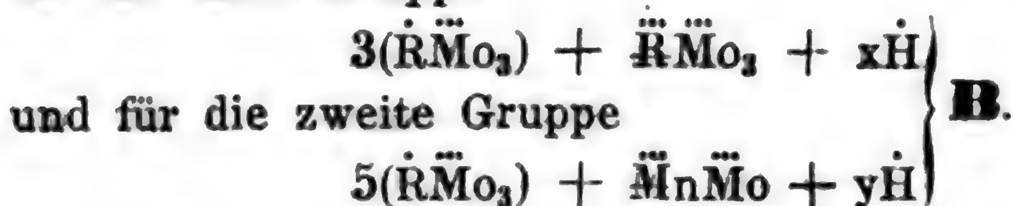
und für die zweite

$$5(\dot{R}\dddot{Mo}_2) + \dddot{R}\dddot{Mo}_6 + y\dot{H}$$

A.

In diesen Formeln ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Basen zu dem der Molybdänsäure sowohl im ersten Gliede als auch im zweiten wie 1 : 6. Der Unterschied in den wasserfreien Salzen beider Gruppen besteht nur darin, dass die Manganoxydverbindungen 2 Aequivalente zweifach-molybdänsaures Alkali mehr enthalten, als die erste Gruppe.

Eine andere rationelle Ansicht über die Zusammensetzung ist folgende:



für die erste Gruppe

$$3(\dot{R}\dddot{M}o_3) + \ddot{\bar{R}}\dddot{M}o_3 + x\dot{H}$$

und für die zweite Gruppe **B.**

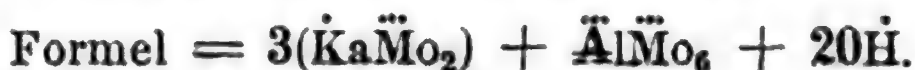
$$5(\dot{R}\dddot{M}o_3) + \ddot{\bar{M}}n\dddot{M}o + y\dot{H}$$

Hier stellt sich aber kein so einfaches Verhältniss zwischen dem Sauerstoff der einzelnen Glieder heraus, wie nach **A**. Dagegen spricht für diese Formeln, dass wir die dreifach-molybdänsauren Alkalien kennen, die sich durch ihre grosse Beständigkeit auszeichnen, und dass bei der Zersetzung der Manganoxydsalze durch Kochen mit Wasser sich immer dreifach-molybdänsaures Alkali absondert. Von den zweifach-molybdänsauren Alkalien konnten S v a n b e r g und ich nur das Natronsalz darstellen, während die vom Kali und Ammoniumoxyd nur in den Doppelverbindungen mit dem dreifach-sauren Salze bekannt sind.

Nachdem ich so das Allgemeine dieser Gruppe von Salzen betrachtet habe, gehe ich zur Beschreibung der einzelnen Verbindungen über, wobei ich die Formeln nach **A** angenommen habe.

Bei der Beschreibung der Analysen und Formeln habe ich meine Tabellen der Aequivalente der einfachen Körper zu Grunde gelegt.

Molybdänsaure Kali-Thonerde.



$$\text{Formel} = 3(\dot{K}a\dddot{M}o_2) + \ddot{\bar{A}}l\dddot{M}o_6 + 20\dot{H}.$$

Zur Darstellung dieses Salzes wird zu einer kochenden Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali*) frisch

*) Zur Darstellung des dreifach-molybdänsauren Kali benutzte ich folgende einfache Methode. Zu einer heissen Aetzkalilösung

gefällte Thonerde gesetzt und Alles viele Stunden lang gekocht, wobei man nur das verdampfende Wasser hin und wieder ersetzen muss. Hat man sich dann in einer kleinen Probe jener Lösung entweder mit Hülfe des Mikroskops durch Krystallbildung oder durch Fällung der Lösung mit Aetzammoniak von der Bildung des neuen Salzes überzeugt, so filtrirt man die Lösung siedend heiss. War die Lösung recht concentrirt, so krystallisirt die neue Verbindung schon beim Erkalten in kleinen weissen, ganz platten vierseitigen Tafeln heraus; im anderen Falle muss die Lösung in der Wärme concentrirt werden und bei langsamer Abkühlung krystallisirt das Salz in deutlichen kleinen Cuben. Durch neue Krystallisation lässt sich das Salz reinigen.

Leichter kann man diese Verbindung nach folgender Methode darstellen. Eine Lösung von gewöhnlichem Alaun fällt man durch irgend ein neutrales molybdänsaures Salz; hierbei bildet sich ein voluminöser Niederschlag, der ein Gemenge von Thonerdehydrat mit schwefelsaurer und molybdänsaurer Thonerde ist und höchst wahrscheinlich auch Kali enthält. Diesen Niederschlag behandelt man, nachdem er gut ausgewaschen war, mit dreifach-molybdänsaurem Kali, wie oben angegeben, wobei sich das neue Salz bildet. Zur Fällung der Alaunlösung benutzte ich neutrale molydänsaure Magnesia*).

---

setzte ich so lange Molybdänsäure hinzu, als beim Kochen noch etwas aufgelöst wurde. Ist dieser Punkt eingetreten, so filtrirt man und nach dem Erkalten scheidet sich, je nach der Concentration der Lösung, entweder sehr bald oder nach einiger Zeit das dreifach-molybdänsaure Kali aus. Hiernach kann man dieses Salz mit Leichtigkeit in grösseren Quantitäten darstellen. Ebenso erhält man das dreifach-molybdänsaure Natron.

*) Zur Erhaltung dieses Salzes kochte ich Molybdänsäure und *Magnesia alba* mit Wasser und nach dem Filtriren und Abdampfen erhielt ich das neutrale Salz in deutlichen Krystallen. Das an der Luft getrocknete Salz hat die Formel $\dot{M}g\dddot{M}o + 5\dot{H}$. Bei 100° verliert es 3 Aeq. oder 20,01 p. C. Wasser. An der Luft verwittert es. Beim Glühen schmilzt es nicht. (Analysen umstehend.)

Das Salz bildet im reinen Zustande weisse kleine cubische Krystalle, die aus einer Aneinanderhäufung quadratischer Tafeln entstehen. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich das Salz nicht; bei 100° verliert es 6 Aequivalente oder 4,45 p. C. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen mittelst einer Spirituslampe schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen krystallinischen Masse, die in Wasser und selbst in Säuren sehr schwer löslich ist. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, indem 100 Theile bei + 17° C. 4067 Theile Wasser verlangen.

Die Zusammensetzung des Salzes ergab sich aus folgenden Analysen:

I. 2,0385 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen 1,7405 oder 85,38 p. C. und in diesen waren 0,0898 oder 4,41 p. C. Thonerde.

II. 0,609 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen 0,518 oder 85,07 p. C. Rückstand.

Analysen:

I. 3,7930 Grm. Salz an der Luft getrocknet, gaben nach dem Trocknen bei 100° 3,0725 oder 81,00 p. C. Rückstand.

II. 0,9267 Grm. Salz bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,7725 oder 83,36 p. C. Rückstand.

III. 0,5638 Grm. Salz bei 100° getrocknet, gaben 0,2864 $\dot{Mg}_2\ddot{\overline{P}}$ oder 0,1032 = 18,30 p. C. Magnesia.

Zusammensetzung des an der Luft getrockneten Salzes.

			In 100 Theilen: Berechnet.
1 Acq.	$\dot{Mg}$	250,0	14,81
1 „	$\dddot{Mo}$	875,2	51,86
5 „	$\dot{H}$	562,5	33,33
		1687,7	100,00

Zusammensetzung des bei 100° getrockneten Salzes.

			In 100 Theilen: Berechn.	Gefund.
1 Acq.	$\dot{Mg}$	250,0	18,52	18,32
1 „	$\dddot{Mo}$	875,2	64,83	
2 „	$\dot{H}$	225,0	16,65	16,64
		1350,2	100,00	

III. 2,4086 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,1073 oder 4,45 p. C. Wasser.

IV. 1,6180 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0783 oder 4,83 p. C. Thonerde und 0,358 $\dot{K}a\dddot{S}$ = 0,1936 oder 11,96 p. C. Kali.

Berechnet man hiernach, so ist die Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes:

			in 100 Theilen: Berechnet.	Gefunden. I.	II.
3 Acq.	$\dot{K}a$	= 1766,7	11,65		
1 „	$\dddot{Al}$	= 640,8	4,23	4,41	
12 „	$\dddot{M}o$	= 10502,4	69,28		
20 „	$\dot{H}$	= 2250,0	14,84	14,62	14,94
		15159,9	100,00		

und die des bei 100° getrockneten Salzes:

				IV.
3 Acq.	$\dot{K}a$	= 1766,7	12,19	11,96
1 „	$\dddot{Al}$	= 640,8	4,42	4,83
12 „	$\dddot{M}o$	= 10502,4	72,51	
14 „	$\dot{H}$	= 1575,0	10,88	
		14484,9	100,00	

Molybdänsaure Ammoniumoxyd-Thonerde.

Formel = $3(\dot{A}m\dddot{M}o_2) + \dddot{Al}\dddot{M}o_6 + 20\dot{H}$.

Zur Darstellung dieses Salzes kocht man eine Auflösung irgend eines molybdänsauren Ammoniumoxydsalzes mit Thonerdehydrat. Unter Verlust von Ammoniak wird die Thonerde nach und nach aufgelöst. Dieses Salz bildet sich viel leichter als das Kalisalz.

Es krystallisirt wie das Kalisalz in kleinen weissen glänzenden quadratischen Tafeln, die an der Luft sehr leicht Wasser verlieren und zwar $6\frac{1}{2}$ Aequivalente oder 5,09 p. C. Wasser, bei 100°—120° gehen noch $7\frac{1}{2}$ Aequivalente, ohne dass die kleinen Krystalle an Glanz verlieren, weg. Die letzten 6 Aequivalente Wasser entweichen erst bei höherer Temperatur. Beim Erhitzen mit einer Spirituslampe entweicht Wasser und Ammoniak, während

der Rückstand, der gelblich gefärbt, noch die Form der Krystalle besitzt und Thonerde und Molybdänsäure enthält. In Wasser ist es leichter als das Kalisalz löslich.

Analysen:

I. 0,831 Grm. Salz an der Luft rasch getrocknet gaben bei dem Glühen 0,651 oder 78,34 p. C. Rückstand.

II. 1,5455 Grm. Salz, die längere Zeit an der Luft getrocknet waren, verlieren bei 100° 0,0945 oder 6,15 p. C. Wasser.

III. 1,4300 Grm. Salz bei 100—120° getrocknet, verlieren beim Glühen 0,1885 oder 13,18 p. C. und im Rückstand waren 0,0734 oder 5,13 p. C. Thonerde.

IV. 2,289 Grm. Salz längere Zeit an der Luft getrocknet, verlieren bei 100° 0,133 oder 5,89 p. C. Wasser; der Rückstand, 2,156 Grm. verliert beim Glühen 0,299 und im Rückstande waren 0,111 Grm. Thonerde und 1,753 Grm. Molybdänsäure enthalten.

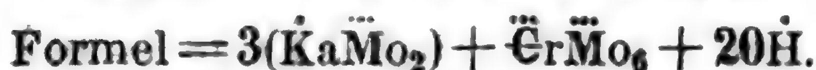
Zusammensetzung des lufttrocknen Salzes.

			In 100 Theilen:		
			Berechnet.		Gefunden. I.
2 Aeq.	Åm =	975,0	6,79		
1 „	Äl =	640,8	4,46	77,55	78,34
12 „	M̈o =	10502,4	73,09		
20 „	Ḣ =	2250,0	15,66		
		14368,2	100,00		

Zusammensetzung des bei 120° getrockneten Salzes.

		In 100 Theilen:			
		Berechnet.		Gefunden.	
				III.	IV.
3 Aeq.	Åm =	975,0	7,62	Am + H 13,18	13,87
1 „	Äl =	640,8	5,01	5,13	5,14
12 „	M̈o =	10502,4	82,10		81,30
9 „	Ḣ =	675,0	5,27		
		12793,2	100,00		100,31

Molybdänsaures Kali-Chromoxyd.



$$\text{Formel} = 3(\dot{K}a\dddot{M}o_2) + \dddot{\text{Cr}}\dddot{M}o_6 + 20\dot{H}.$$

Dieses Salz bildet sich unter denselben Bedingungen, wie das Thonerdesalz, indem man Chromoxydhydrat mit dreifach-molybdänsaurem Kali kocht.

Es bildet schön rosaroth gefärbte Tafeln, die an der Luft unveränderlich sind, beim Erhitzen schmilzt es, erstarrt beim Abkühlen krystallinisch mit grünröthlicher Farbe und ist dann sehr schwer löslich in Wasser und in Säuren. 100 Theile Salz verlangen bei + 17° C. 3851 Th. Wasser zur Lösung. Fällt man die Lösung dieses Salzes mit einer Silberlösung, so erhält man einen weissen ins röthliche ziehenden amorphen Niederschlag, der neben Silberoxyd und Molybdänsäure noch Chromoxyd enthält. Beim Auswaschen mit Wasser zerlegt sich dieser Niederschlag, wie überhaupt die molybdänsauren Silberoxyde. Bei 100° verliert es 10 Aequivalente oder 7,27 p. C. Wasser.

Analysen:

I. 0,854 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen 0,734 oder 85,95 p. C. Rückstand, in welchem 0,0534 oder 6,25 p. C. Chromoxyd.

II. 0,320 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Glühen 0,274 oder 85,63 p. C.

III. 0,6365 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100° 0,5875 oder 92,30 p. C. und nach dem Glühen 0,5452 oder 85,64 p. C.

In 100 Theilen:

	Berechn.			Gefund. I.	II.	III.
3 Aeq. $\dot{K}a$ =	1766,7	11,41				
1 „ $\dddot{\text{Cr}}$ =	957,8	6,19	85,46	6,25		
12 „ $\dddot{M}o$ =	10502,4	67,86				
20 „ $\dot{H}$ =	2250,0	14,54		14,05	14,37	14,36
	15476,9	100,00				

Molybdänsaures Ammoniumoxyd-Chromoxyd.

Die Darstellung dieses Salzes ist wie die des entsprechenden Thonerdesalzes. Es krystallisirt in kleinen quadratischen Tafeln mit rosarother Farbe. Beim Trocknen bei 100° verliert es 10 Aequivalente oder 7,66 p. C. Wasser; bei 120° gehen noch 2 Aeq. Wasser weg, im Ganzen verliert es somit bei 120° 12 Aeq. oder 9,19 p. C. Wasser. Nach dem Glühen bleibt ein Gemenge von Chromoxyd und Molybdänsäure nach.

Analyse. 1,1512 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben bei 100° 1,0617 oder 92,22 p. C. Rückstand, bei 120° 1,0432 oder 90,62 p. C. und nach dem Glühen 0,9082 oder 78,89 p. C., in welchen 0,078 oder 6,78 p. C. Chromoxyd.

		In 100 Theilen: Berechn.	Gefund.
3 Aeq. $\dot{A}m$	= 975,0	6,64	
1 „ $\dddot{Cr}$	= 957,8	6,52	6,78
12 „ $\dddot{M}o$	= 10502,4	71,52	72,11
20 „ $\dot{H}$	= 2250,0	15,32	
	14685,2	100,00	

Molybdänsaures Natron-Chromoxyd.

Dieses Salz wird durch Kochen von Chromoxydhydrat mit dreifach-molybdänsaurem Natron erhalten. Es bildet mikroskopische vierseitige Prismen von lilla Farbe, die an der Luft leicht verwittern und dabei eine hellere Farbe annehmen. Es ist in Wasser sehr leicht löslich. Bei 100° verliert es 12 Aeq. oder 9,01 p. C. Wasser; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch mit dunkler lilla Farbe.

Analyse. 1,4015 Grm. Salz gaben nach dem Trocknen bei 100° 1,2784 Grm. oder 91,22 p. C. und nach dem Schmelzen 1,178 oder 84,05 p. C., in welchen 0,094 oder 6,71 p. C. Chromoxyd waren.

				In 100 Theilen: Berechn.	Gefund.
3 Acq.	$\dot{Na}$	=	1162,8	7,76	
1 „	$\overset{\cdots}{\text{Ɇr}}$	=	957,8	6,39	6,71
12 „	$\overset{\cdots}{Mo}$	=	10502,4	70,09	
21 „	$\dot{H}$	=	2362,5	15,76	15,88
			14985,5	100,00	

Molybdänsaures Kali-Eisenoxyd und Ammoniumoxyd-Eisenoxyd.

Kocht man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali oder Ammoniumoxyd mit Eisenoxydhydrat, so löst sich nach und nach das Oxyd auf und färbt die Lösung orange, aus der man durch vorsichtiges Abdampfen zuerst unkrystallinische rothbraune Eisenoxyd-Verbindungen, die sich in Wasser leicht auflösen, erhält. Bei fernerem Abdampfen krystallisirt das Eisenoxydsalz heraus, doch stets verunreinigt durch basische Verbindungen. Mir ist es nicht gelungen, dieses Salz in solcher Quantität in reinem Zustande darzustellen, dass ich die Analyse desselben ausführen konnte; doch höchst wahrscheinlich hat es dieselbe Zusammensetzung, wie die früheren Salze, indem es dieselben mikroskopischen Krystalle von gelblichweisser Farbe, wie jene Salze giebt.

An dieses Salz schliesst sich an das

Fünffach-molybdänsaure Eisenoxyd.

Formel $= \overset{\cdots}{Fe}\overset{\cdots}{Mo}_3 + 16\dot{H}$.

Durch das eigenthümliche Verhalten des dreifach-molybdänsauren Kali zu Manganoxydul bei Gegenwart von Chlor, das ich weiter unten näher beschreiben werde, veranlasst, untersuchte ich diese Erscheinungen bei Gegenwart von Eisenoxydul unter denselben Bedingungen.

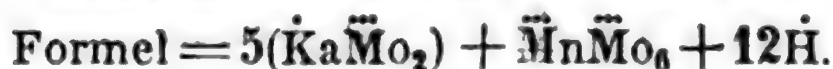
Versetzt man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit schwefelsaurem Eisenoxydul, so tritt sehr schnell eine Reduction ein, indem das Eisenoxydul der Molybdänsäure Sauerstoff entzieht. Die Lösung färbt sich blau, braun und nach und nach hellbraun, ohne aber weiter einen Niederschlag zu erzeugen. Lässt man aber gleich

beim Zusatz der Eisenlösung einen Strom von Chlor durch die Lösung streichen, so bildet sich augenblicklich ein voluminöser unkrystallinischer Niederschlag, der durch Chlorgas nicht weiter verändert wird, während die Flüssigkeit eine grüngelbe Farbe annimmt. Dieser Niederschlag kann, auf einem Filter gesammelt, mit Wasser, worin er sehr schwer löslich ist, ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen an der Luft bildet er ein leichtes gelbes Pulver, das bei 100° 12 Aeq. oder 18,61 p. C. Wasser verliert. Nach stärkerem Erhitzen nimmt diese Verbindung unter Verlust seines ganzen Wassergehaltes eine gelblichgrüne Farbe an. Glüht man das Salz im Platintiegel, so schmilzt es unter theilweiser Verflüchtigung von Molybdänsäure. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ergab sich aus folgender Analyse.

0,591 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes verloren bei 100° 0,100 oder 18,81 p. C. Wasser. Nach starkem Erhitzen betrug der Rückstand 0,446 Grm., in welchem 0,082 Grm. Eisenoxyd waren.

		In 100 Theilen: Berechn.	Gefund.
1 Aeq $\dddot{\text{F}}\text{e}$	= 10000,0	13,94	13,88
5 „ $\dddot{\text{M}}\text{o}$	= 4376,0	60,98	61,59
16 „ $\dot{\text{H}}$	= 1800,0	25,08	24,53
	7176,0	100,00	100,00

Molybdänsaures Kali-Manganoxyd.



$$\text{Formel} = 5(\dot{\text{K}}\text{a}\dddot{\text{M}}\text{o}_2) + \dddot{\text{M}}\text{n}\dddot{\text{M}}\text{o}_6 + 12\dot{\text{H}}.$$

Dieses Salz bildet sich unter denselben Bedingungen, wie die anderen Doppelsalze, indem man nämlich eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit Manganoxydhydrat kocht. Es färbt sich hier nach und nach die Lösung schön roth und aus der siedend heiss filtrirten Lösung sondern sich beim Erkalten rothe glänzende Krystalle ab, die man durch neue Krystallisationen reinigen kann.

Viel leichter als auf dem eben angegebenen Wege kann man dieses Salz durch die Einwirkung von Chlorgas auf molybdänsaures Kali bei Gegenwart von Manganoxydul erhalten und zwar in folgender Weise. Durch eine heisse

Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali*) lässt man einen Strom von Chlorgas streichen und fügt zur Lösung nach und nach kleine Quantitäten einer schwefelsauren Manganoxydullösung hinzu. So lange das Chlorgas durch das dreifach-molybdänsaure Kali auch geleitet werden mag, es tritt keine Veränderung ein; so wie man aber eine kleine Spur eines Manganoxydulsalzes hinzubringt, so nimmt die Lösung augenblicklich eine röthliche Farbe an. Hat man eine etwas grössere Quantität Manganoxydul hinzugegeben, so wird die Färbung tiefroth und nach einiger Zeit tritt die Abscheidung des neuen Salzes ein, während die Lösung eine tiefrothe Färbung behält. Nimmt die Lösung nach einem neuen Zusatz des Mangansalzes keine dunklere Farbe an, so unterbricht man das Einleiten des Chlors. Das neu gebildete Salz setzt sich sehr schnell zu Boden, so dass die überstehende Lösung abgegossen werden kann und man das Salz mit kaltem Wasser nur noch abzuspülen nöthig hat, um es in reinem Zustande zu erhalten. Aus der tiefroth gefärbten Lösung sondert sich während des vollständigen Erkaltens noch eine neue Quantität des Salzes ab und zwar in grösseren Krystallen. Wenn man darauf die Lösung in gelinder Wärme concentrirt, so erhält man noch vom Salze. Die rückständige Lösung bleibt aber immer tiefroth gefärbt uad enthält verschiedene andere Verbindungen, die ich bis jetzt nicht genauer verfolgt habe, indem sie der verwickelten Erscheinungen wegen, die sie darbieten, ein ganz besonderes Studium verlangen.

Dieses Manganoxydsalz bildet orangerothe glänzende Rhomboëder, dessen Endkantenwinkel $= 107^{0}45'$ ist, wie ich mit Hülfe eines Reflexions-Goniometers bestimmt habe. In Wasser ist es schwer löslich, indem 100 Theile bei $+17^{0}$ 38426 Theile Wasser zur Lösung verlangen, in

---

*) Behandelt man eine alkalische Lösung von Molybdänsäure in Kali mit Chlorgas, so scheiden sich nach und nach Krystalle des Kalidoppelsalzes $3\dot{K}a\dddot{M}o_2 + \dot{K}a\dddot{M}o_3 + 16\dot{H}$, das Svanberg und ich beschrieben haben, in reichlicher Menge aus. In einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali bringt Chlorgas keine Veränderung hervor.

kochendem Wasser viel leichter auflösbar, doch hierbei erleidet es eine theilweise Zerlegung, indem sich ein basisch-molybdänsaures Manganoxyd in braunen Flocken abscheidet. An der Luft verändert sich das Salz nicht, bei 100° verliert es 9 Aequivalente oder 5,22 p. C. Wasser; bei 160° gehen noch 2 Aeq. Wasser weg, so dass der ganze Verlust 11 Aeq. oder 6,38 p. C. Wasser beträgt, wobei die Farbe des Salzes nur eine etwas dunklere wird. Setzt man das Salz einer höheren Temperatur aus, so entweicht zuerst das letzte Aeq. Wasser und das Salz nimmt eine schwarze Farbe an. Steigert man jetzt die Hitze, so schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten krystallinisch mit braunröthlicher Farbe. Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit einer salpetersauren Silberoxydlösung, so erhält man augenblicklich einen voluminösen fleischfarbenen Niederschlag, der rasch zu Boden sinkt. Will man ihn aber auf einem Filter sammeln und auswaschen, so zerlegt er sich und das Wasser geht milchig durch's Filter. Er verhält sich hier ebenso, wie das früher von Svanberg und mir beschriebene saure molybdänsaure Silberoxyd. Dieses Silbersalz enthält aber neben Molybdänsäure und Silberoxyd auch Manganoxyd, so dass man diese Fällung als das dem Kalisalze entsprechende Silberoxydsalz annehmen muss. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man einen ähnlichen Niederschlag, der in einem grossen Ueberschuss der Salzlösung auflöslich ist. In einem Ueberschuss von salpetersaurem Quecksilberoxydul ist er nicht löslich, wird aber dadurch verändert, indem er nach und nach sehr zusammensinkt, eine goldgelbe Farbe annimmt und aus kleinen krystallinischen Nadeln besteht. Diese Verwandlung geht noch rascher beim Kochen vor sich.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wurde durch folgende Analysen festgestellt:

I. 1,2448 Grm. Salz an der Luft getrocknet, verloren bei 100° 0,0696 Grm. oder 5,58 p. C. Wasser und nach gelindem Erhitzen, wobei das Salz eine schwarze Farbe annahm, blieben 1,1595 oder 93,11 p. C. nach. Dieser Rückstand wurde nun durch Kochen mit Wasser und Ammoniak zerlegt, wodurch 0,0601 Grm. $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$ = 0,0622 oder

4,996 p. C. Manganoxyd erhalten wurden. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen und Glühen im Platintiegel 1,098 Grm. oder 88,21 p. C. Diese geschmolzene und krystallinisch erstarrte Masse löste sich vollständig in Ammoniak auf. Die Molybdänsäure wurde nun als Schwefelmolybdän durch Hydrothionammoniak und Salzsäure gefällt, nach geschehener Fällung Alles so lange auf der Sandkapelle erhitzt, bis aller Geruch nach Schwefelwasserstoffgas verschwunden war, darauf das Schwefelmolybdän auf einem Filter gesammelt und mit heissem, Salzsäure haltigen Wasser ausgewaschen. Das ausgewaschene Schwefelmolybdän wurde noch feucht vom Filter in ein Becherglas genommen, in demselben mit Salpetersäure oxydirt und nach vollbrachter Oxydation, wobei sich Schwefel ausschied, abgedampft. Der Rückstand wurde in Ammoniak gelöst, der sich nicht auflösende Schwefel durch Filtration getrennt und nun die Lösung in einem tarirten grossen Platintiegel im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der trockne Rückstand wurde vorsichtig auf einer Spirituslampe erhitzt, wobei sich Ammoniak, Wasser, Schwefelsäure und schweflige Säure entwickeln. Als Rückstand bleibt blaues Molybdänoxyd nach, das mit Hülfe einiger Tropfen Salpetersäure und durch Erhitzen auf der Spirituslampe zu Molybdänsäure oxydirt und darauf gewogen wurde. Nach dieser Methode erhielt ich in diesem Versuch 0,900 oder 72,30 p. C. Molybdänsäure. Aus dem Filtrat vom Schwefelmolybdän wurde das Kali als schwefelsaures Kail bestimmt und zwar 0,371 Grm. schwefelsaures Kali = 0,201 oder 16,15 p. C. Kali erhalten.

II. Salz von einer neuen Bereitung.

1,0745 Grm. Salz gaben nach dem Trocknen bei 100 bis 110° 1,014 oder 94,37 p. C. und nach dem Schmelzen 0,9953 oder 92,63 p. C. Rückstand. Diese Analyse wurde eben so wie die erste ausgeführt und gab 0,0539 $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$ = 0,0558 oder 5,19 p. C. Manganoxyd; 0,791 oder 73,61 p. C. Molybdänsäure und 0,3202 schwefelsaures Kali = 0,1731 oder 16,11 p. C. Kali.

III. 2,1808 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100—120° 2,0410 oder 93,50 p. C. Rückstand.

IV. 0,702 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 110° 0,666 oder 94,87 p. C., bei 160° 0,6585 oder 93,80 p. C. und nach dem Schmelzen 0,652 oder 92,80 p. C. Rückstand.

		In 100 Theilen: Berechn.	Gefund. I.	II.	IV.
5 Aeq. $\dot{K}a$ =	2944,5	15,19	16,15	16,11	
1 „ $\dddot{M}n$ =	089,4	5,10	5,00	5,19	
16 „ $\dddot{M}o$ =	14103,2	72,75	72,30	73,61	
12 „ $\dot{H}$ =	1350,0	6,96	6,89	6,56	7,20
	19387,1	100,00	102,34	101,47	

Molybdänsaures Ammoniumoxyd-Manganoxyd.

Formel $= 5(\dot{A}m\dddot{M}o_2) + \dddot{M}n\dddot{M}o_6 + 12\dot{H}$.

Kocht man eine Lösung von molybdänsaurem Ammoniumoxyd mit Manganoxydhydrat, so bildet sich dieses Salz unter denselben Erscheinungen wie das Kalisalz, nur dass hier die Lösung des Oxyds rascher erfolgt. Dieses Salz ist isomorph mit dem Kalisalz und stimmt in allen Eigenschaften mit jenem überein. Es ist leichter löslich in Wasser, indem 100 Theile bei 17° 10172 Theile Wasser zur Lösung verlangen. An der Luft verändert es sich nicht. Bei 100° verliert es 9 Aeq. oder 4,60 p. C. Wasser, bei 160° 11 Aeq. oder 6,85 p. C. Wasser.

Analyse. 0,5325 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 100—110° 0,5040 oder 94,65 p. C., bei 160° 0,4970 oder 93,34 p. C. Rückstand und nach dem Glühen 0,4475, in welchem 0,025 $\dot{M}n\dddot{M}o$ = 0,0258 $\dddot{M}n$ = 4,85 p. C. enthalten waren.

		In 100 Theilen: Berechn.	Gefund.
5 Aeq. $\dot{A}m$ =	1604,0	8,99	15,96 = $\dot{A}m + \dot{H}$.
1 „ $\dddot{M}n$ =	989,4	5,47	4,85
16 „ $\dddot{M}o$ =	14103,2	78,07	
12 „ $\dot{H}$ =	1350,0	7,47	
	18067,6	100,00	

Beim Kochen des molybdänsauren Ammoniumoxyds mit Manganoxydhydrat ist das Hauptprodukt die Bildung obigen Salzes, ausserdem erzeugen sich aber noch verschiedene andere manganhaltige Salze und Doppelsalze, die ich nicht weiter verfolgt habe und hier nur einige Bemerkungen über dieselben mittheilen will.

Wenn man nach der Bildung des rothen Salzes das Ungelöste versucht auszuwaschen, so löst sich der Rückstand, so wie keine anderen Salze mehr vorhanden sind, mit tiefbrauner Farbe in Wasser auf. Diese Lösung giebt nach dem Abdampfen im Wasserbade eine dunkelbraunschwarze, glänzende, unkrystallinische Masse, die im Wasser leicht löslich ist, woraus sie durch andere Salze, wie zum Beispiel durch Chlorammonium, in Flocken wieder niedergeschlagen wird. Durch Ammoniak wird die Verbindung zerlegt, indem sich Manganoxyd absondert und molybdänsaures Ammoniumoxyd in der Lösung bleibt. Eine Analyse einer solchen bei 100° getrockneten Masse führte zur Annahme, dass sie als *basisch-molybdänsaures Manganoxyd* zu betrachten ist. Ich fand nämlich, dass 0,311 Grm. bei 100° getrocknet beim Glühen 0,046 Grm. verloren und im Rückstande waren 0,192 Grm. Manganoxyd enthalten. Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

			In 100 Theilen: Berechn.	Gefund.
2 Acq.	$\overset{\cdots}{\text{Mn}}$	= 1978,8	59,89	61,77
1 „	$\overset{\cdots}{\text{Mo}}$	= 875,2	26,49	23,43
4 „	$\dot{\text{H}}$	= 450,0	13,62	14,80
		3304,0	100,00	100,00

Diese Verbindung bildet sich auch bei der Zersetzung der beiden Manganoxyd-Doppelsalze durch Kochen mit Wasser, indem sie sich hierbei in braunen Flocken ausscheidet.

Bleibt diese Verbindung als unlöslich und unkrystallinisch bei der Bildung des rothen Salzes nach, so finden sich in der Lösung noch andere krystallinische Salze. Dampft man die Lösung des molybdänsauren Ammoniumoxyds, aus der das rothe Salz herauskrystallisirt war und die eine hellbraune Farbe hat, weiter ab, am besten an

der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, so krystallisirt zuerst das gewöhnliche Ammoniaksalz heraus. Wird die Lösung concentrirter, so sondert sich ein gelblich-weisses Salz in deutlichen Krystallen ab, das sich, wenn man es mit Wasser behandelt, in dreifach-molybdänsaures Ammoniumoxyd und in ein gelbes, schwer lösliches Salz zerlegt. Zugleich mit diesem Salze bilden sich, aber nur in sehr geringer Quantität im Vergleich zu den anderen Salzen, dunkelschwarze octaëdrische Krystalle, die einen starken Glanz besitzen und ohne Veränderung in Wasser löslich sind. Welche Bedingungen zur Erhaltung dieser Salze gerade erforderlich sind, kann ich nicht angeben, da ich auch verschiedene andere Salze beim Abdampfen der Mutterlauge vom rothen Salze erhielt.

Das dreifach-molybdänsaure Natron verhält sich eben so zu Manganoxyd, und giebt mit demselben gelbrothe Krystalle, die im Wasser sehr leicht löslich sind. Näher habe ich dieses Salz nicht untersucht.

Molybdänsaures Manganoxydul.

Formel $=\dot{Mn}\dddot{Mo}+\dot{H}$.

Dieses Salz erhielt ich bei der Behandlung von kohlensaurem Manganoxydul mit dreifach-molybdänsaurem Kali oder Natron. Es bildet ein weisses schweres Pulver, das sich, unter dem Mikroskope betrachtet, als prismatische Tafeln zu erkennen giebt. Bei der Luft und beim Trocknen bei 100° verliert es das eine Aequivalent Wasser nicht; dieses entweicht erst bei höherer Temperatur, wobei das Salz eine hellbräunliche Farbe annimmt. Wenn das kohlensaure Manganoxydul manganoxydhaltig ist, so erhält man dieses Salz von dunklerer Farbe und findet dann in der Analyse auch einen grösseren Gehalt von Manganoxydul, als die Theorie verlangt. Das Salz ist sehr schwer in kochendem Wasser löslich.

Analyse:

I. 0,8595 Grm. Salz an der Luft getrocknet gaben nach dem Erhitzen 0,791 und hierin waren 0,523 Grm. Molybdänsäure und 0,270 Grm. Manganoxydul.

II. 0,838 Grm., bei 100° getrocknet, gaben nach dem Glühen 0,771 Rückstand.

Berechnung:

		In 100 Theilen: Berechn.	Gefund. I.	II.
1 Aeq. $\dot{Mn}$	= 444,7	31,05	31,41	
1 „ $\dddot{Mo}$	= 875,2	61,10	60,85	
1 „ $\dot{H}$	= 112,5	7,85	7,97	7,67
	1432,4	100,00	100,23	

Kocht man dieses Salz längere Zeit mit einer Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali oder Natron, so erhält man in der Auflösung ein Manganoxydul-Doppelsalz, das nach dem Abdampfen herauskrystallisirt. Diese Verbindungen habe ich aber weiter nicht verfolgt.

Zweifach-molybdänsaures Quecksilberoxydul.

Formel $= \dot{H}g\dddot{M}_2$.

Fällt man eine Lösung von dreifach-molybdänsaurem Kali mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, so erhält man einen gelblich-weissen flockigen Niederschlag. In der Lösung findet sich aber immer sowohl Quecksilberoxydul, als auch Molybdänsäure, so dass in diesem Fall die Fällung der Molybdänsäure sehr unvollständig erfolgt. Sammelt man augenblicklich den Niederschlag auf einem Filter, so geht er beim Waschen mit Wasser milchig durch das Filter und sinkt etwas zusammen. Unterbricht man das Auswaschen, wenn ein Tropfen des Filtrats beim Abdampfen und starken Glühen auf einem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt, so hat man auf dem Filter das zweifach-molybdänsaure Quecksilberoxydul. Setzt man das Auswaschen noch ununterbrochen fort, so nimmt der Niederschlag nach und nach eine schöne goldgelbe Farbe an und besteht aus kleinen mikroskopischen Nadeln, die das neutrale molybdänsaure Quecksilberoxydul bilden. Rascher geht diese Umwandlung vor sich, wenn man nach der Fällung des dreifach-molybdänsauren Kali durch die Quecksilberlösung das Ganze längere Zeit kocht oder auch sich selbst überlässt.

Das zweifach-molybdänsaure Quecksilberoxydul ist ein wasserfreier unkrystallinischer, gelblich-weisser Niederschlag, der sich beim starken Glühen in Molybdänsäure, Quecksilber und Sauerstoff zerlegt. Hiernach wurde auch die Analyse ausgeführt.

1,353 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben nach dem Glühen im Platintiegel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und nach der Oxydation des rückständigen Oxydes 0,536 Grm. oder 39,63 p.-C. Molybdänsäure.

			In 100 Theilen: Berechn.	Gefund.
1 Aeq.	$\dot{Hg}$	= 2600,0	59,76	
2 „	$\dddot{Mo}$	= 1750,4	40,24	39,63
		4350,4	100,00	

Basisch-molybdänsaures Kupferoxyd.

Formel = $\dot{Cu}_4\dddot{Mo}_3 + 5\dot{H}$.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man eine kochende Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einer concentrirten Lösung des molybdänsauren Ammoniumoxydsalzes = $(\dot{Am}\dddot{Mo}_3 + \dot{Am}\dddot{Mo}_2 + 3\dot{H})$, wobei sich rasch ein grünes schweres unkrystallinisches Pulver ausscheidet. Diesen Niederschlag muss man gleich auf einem Filter sammeln, denn sonst wird er durch andere basische Verbindungen verunreinigt. Das Filtrat giebt beim Eindampfen zuerst noch von diesem Salze, doch schon mit einem anderen vermischt, das eine hellere Farbe hat. Beim ferneren Eindampfen scheidet sich ein Doppelsalz aus, das weiter unten beschrieben wird.

Dieses Salz enthält nach dem Trocknen an der Luft 5 Aeq. Wasser, von welchem es bei 100° 3 Aeq. oder 6,52 p. C. verliert, ohne aber dabei die Farbe zu verändern. Bei höherer Temperatur verliert es die beiden letzten Aequivalente Wasser, wobei die Farbe in eine dunkelbraunrothe übergeht. Uebergiesst man das wasserfreie Salz mit Wasser, so nimmt es nach und nach dieses wieder auf.

Analysen.

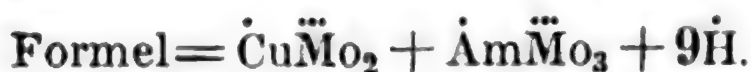
I. **1,163** Grm. des an der Luft getrockneten Salzes verloren bei **100°** **0,077** Grm. oder **6,62** p. C. Wasser und beim Glühen noch **0,048** oder **10,75** p. C.

II. **0,801** Grm. Salz, bei **100°** getrocknet, verloren beim Glühen **0,036** oder **4,49** p. C. Wasser und gaben **0,3264** oder **40,75** p. C. Kupferoxyd.

III. **1,034** Grm. des wasserfreien Salzes gaben **0,451** oder **43,62** p. C. $\dot{Cu}$ und **0,5796** oder **56,06** p. C. Molybdänsäure. Zur Bestimmung der Molybdänsäure wurde das Salz mit einer gewogenen Quantität von wasserfreiem kohlensauren Natron zusammengeschmolzen und aus dem Verlust von Kohlensäure die Quantität der Molybdänsäure berechnet, unter der Annahme, dass sich beim Schmelzen neutrales molybdänsaures Natron bildet.

		In 100 Theilen:		
		Berechn.	Gefund.	
			I.	III.
4 Aeq. $\dot{Cu}$	= 1986,4	38,39		38,88
3 „ $\dddot{Mo}$	= 2625,6	50,74		49,96
5 „ $\dot{H}$	= 562,5	10,87	10,75	
	5174,5	100,00		

Molybdänsaures Ammoniumoxyd-Kupferoxyd.



$$\text{Formel} = \dot{Cu}\dddot{Mo}_2 + \dot{Am}\dddot{Mo}_3 + 9\dot{H}.$$

Dieses Salz bildet sich, wie ich so eben gesagt habe, beim Abdampfen des Filtrats vom vorhergehenden Salze, doch ist es hier fast immer durch ein saures molybdänsaures Ammoniumoxyd verunreinigt, von welchem es durch Auflösen in kochendem Wasser getrennt werden kann. Am leichtesten erhält man dieses Salz, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit einem Ueberschuss von molybdänsaurem Kupferoxyd in der Kälte versetzt. Es scheidet sich hierbei ziemlich schnell ein weissblaues krystallinisches Salz ab, das unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen Rhomben besteht. In kaltem Wasser

ist es schwer löslich, in kochendem löst es sich ohne Zersetzung auf und kann beim Abdampfen ohne Veränderung wieder erhalten werden. Das lufttrockne Salz enthält 9 Aeq. Wasser, von welchen es bei 100° 4 Aeq. oder 7,25 p. C. und bei 130° noch 4 Aeq. Wasser verliert, im Ganzen 8 Aeq. oder 14,49 p. C. Wasser. Bei stärkerem Erhitzen entweichen Ammoniak und Wasser, und es bleibt eine gelbliche Masse zurück, die beim heftigen Glühen schmilzt, wobei Spuren von Molybdänsäure entweichen.

Analysen:

I. 0,7855 Grm. des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0598 oder 7,613 p, C. Wasser, bei 130° 0,1200 Grm. oder 15,287 p. C. Wasser. Nach dem Glühen blieben 0,612 oder 77,91 p. C. als Rückstand, in welchem 0,060 oder 7,64 p. C. Kupferoxyd enthalten waren.

II. 0,5604 Grm. Salz von einer anderen Bereitung verloren beim Glühen 0,121 oder 21,59 p. C.

			In 100 Theilen: Berechn.	Gefund. I.	II.
1 Aeq.	$\dot{Cu}$	= 496,6	7,99	7,64	
5 ,,	$\dddot{Mo}$	= 4376,0	70,46		
1 ,,	$\dot{Am}$	= 325,0	5,23	22,09	21,59
9 ,,	$\dot{H}$	= 1012,5	16,32		
		6210,1	100,00		

LXIX.
Verbindungen des basisch-salpetersauren Quecksilberoxyduls mit salpetersauren Salzen.

Von

G. Städeler.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 129.)

Concentrirte Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Bleioxyd geben beim Vermischen einen Niederschlag mikroskopischer Octaëder, die aus $2\dot{\mathrm{Pb}}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}} + \dot{\mathrm{Hg}}_2\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}$ bestehen. Aus verdünnten Lösungen erhält man dieses Doppelsalz in grösseren Krystallen mit lebhaftem Diamantglanz. Dieselben sind wasserfrei, lösen sich unzersetzt in verdünnter kochender Salpetersäure, so wie in der Mutterlauge, aus der sie sich ausschieden, und zersetzen sich mit Wasser unter Abscheidung eines citronengelben basischen Salzes. Bemerkenswerth ist das Zerfallen des neutralen salpetersauren Quecksilberoxyds durch das neutrale Bleisalz und dass selbst durch grossen Ueberschuss freier Salpetersäure die Bildung jenes Doppelsalzes nicht zu verhindern ist.

Ein analoges Salz bildet sich mit salpetersaurer Barylerde: $2\dot{\mathrm{Ba}}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}} + \dot{\mathrm{Hg}}_2\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}$, und mit salpetersaurer Strontianerde: $2\dot{\mathrm{Sr}}\ddot{\ddot{\mathrm{N}}} + \dot{\mathrm{Hg}}_2\ddot{\ddot{\mathrm{N}}}$. Letzteres aber entsteht nur aus sehr concentrirten Lösungen, die man am zweckmässigsten so bereitet, dass in einer gesättigten sauren Lösung des Quecksilbersalzes unter Erhitzen salpetersaure Strontianerde und salpetersaures Quecksilberoxydul gelöst werden. Unter Umständen scheint das Strontiandoppelsalz Krystallwasser aufzunehmen und dann in Prismen zu krystallisiren.

Die beschriebenen Doppelsalze sind farblos, wenn sie aus saurer Lösung unter Abschluss des Lichts krystallisiren, sie färben sich aber im Licht gelblich. Im trocknen Zustande werden die Blei- und Barytverbindungen am

Licht bald citronengelb und später bräunlich-grün; die Strontianverbindung wird sehr schnell fleischfarben und dann schmutzig-braun. Durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure erhält man sie wieder farblos.

Die salpetersauren Salze der Kalkerde, des Silberoxyds, Kupferoxyds und Quecksilberoxyds gaben keine entsprechenden Doppelsalze.

Der Niederschlag, den Schwefelsäure in einer Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls erzeugt, besteht aus unmessbaren Prismen, $\dot{H}g\dddot{S}$, die durch Umkrystallisiren nicht grösser werden, sehr schwer löslich sind, beim Erhitzen zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen, dann sich sublimiren unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von Quecksilber. Am Licht wird das Salz grau, wahrscheinlich weil ebenfalls Oxydsalz dabei entsteht.

LXX.
Voluminometrische Bestimmung der Manganverbindungen.

Von

Gustav Krieger.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 257.)

Der Vf. bedient sich derselben Methode wie Bunsen bei der Bestimmung des Jods (s. dies. Journ. LVIII, 248), indem er die zu untersuchende Manganverbindung, die natürlich eine höhere Oxydationsstufe als Oxydul enthalten muss, mit Chlorwasserstoffsäure kocht, das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung leitet, das dadurch ausgeschiedene Jod mittelst titrirter wässriger schwefliger Säure im Ueberschuss zerstört und schliesslich durch eine titrirte Jodlösung den Gehalt an noch vorhandener schwefliger Säure bestimmt, wobei die Bläuung zugesetzten Stärkekleisters die Beendigung der Operation anzeigt.

Wenn n Volumina schwefliger Säure überhaupt angewendet sind und t' Bürettengrade mit a Mengen Jod zur Zerstörung des Ueberschusses der schwefligen Säure erforderlich waren, so beträgt, wenn z die dem entwickelten Chlor äquivalente Menge Jod bedeutet, die zur Zerstörung von n Vol. schwefliger Säure erforderliche Menge Jod $z + a.t'$. Erfordert ferner 1 Vol. schwefliger Säure t Bürettengrade mit a Jod, so ist

$$z + a.t' = n.a.t$$

also

$$z = a(nt - t')$$

Da nun 1 Aeq. Jod aus dem Jodkalium frei gemacht wird durch das Chlor, welches sowohl aus 1 Aequivalent $\ddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$, als auch aus 1 Aeq. $\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$ und aus 1 Aeq. $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$ entwickelt wird, so ergeben sich die drei Gleichungen:

$$\text{I.}\quad J : \ddot{\mathrm{M}}\mathrm{n} = a(nt - t') : x$$

$$\text{II.}\quad J : \dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n} = a(nt - t') : x$$

$$\text{III.}\quad J : \dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n} = a(nt - t') : x$$

und daraus:

$$\text{I.}\quad x = \frac{a(nt - t').\ddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}}{J}$$

$$\text{II.}\quad x = \frac{a(nt - t').\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}}{J}$$

$$\text{III.}\quad x = \frac{a(nt - t').\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}}{J}$$

Es ist bekannt, dass wenn Manganoxydul- oder Oxyd-Verbindungen durch Alkali gefällt werden, der geglühte Niederschlag aus $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$ besteht. Der Verf. hat nun mittelst der obigen Methode ermittelt, ob das Oxyduloxyd des Mangans, wenn es gleichzeitig mit andern Oxyden ausgefällt und geglüht wird, $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{M}}\mathrm{n}$ bleibt, oder auch in eine andere Oxydationsstufe des Mangans übergeht. Das zu den Versuchen angewendete Manganoxyduloxyd wurde aus reinem schwefelsauren Manganoxydul dargestellt, indem er es durch kohlensaures Natron fällte und den Niederschlag andauernd bei Luftzutritt glühte. Das Produkt wurde dann mit andern Oxyden in Salzsäure gelöst und die Lö-

sung durch kohlensaures Natron ausgefällt. Die Versuche ergaben für verschiedene Oxyde folgendes Resultat:

War Manganoxydoxydul gemengt mit **100** p. C. *Eisenoxyd*, mit **75,3** p. C. *Thonerde* und mit **12,5** p. C. *Beryllerde*, so blieb es unverändert. War es dagegen gemengt mit **176** p. C. *Kupferoxyd*, mit **145** p. C. *Bleioxyd*, mit **652** p. C. *Cadmiumoxyd*, mit **146** p. C. *Wismuthoxyd*, mit **100** p. C. *Zinkoxyd* und mit **50** p. C. *Magnesia*, so ging dasselbe beim Glühen in Manganoxyd über.

Der Niederschlag, den kohlensaures Natron in der Lösung von Chlorbaryum, gemengt mit der salzsauren Lösung des Manganoxydoxyduls, bewirkte, bestand in **100** Th. aus:

$\dddot{Mn}$	**43,63**
$\dot{Ba}$	**41,72**
$\dot{Ba}\ddot{C}$	**14,65**

und der Niederschlag in einer Strontian- und Kalksalzlösung aus:

$\dddot{Mn}$	**28,60**	$\dddot{Mn}$	**48,94**
$\dot{Sr}$	**18,49**	$\dot{Ca}$	**17,13**
$\dot{Sr}\ddot{C}$	**52,91**	$\dot{Ca}\ddot{C}$	**33,93**

In diesen Fällen war also beim Glühen eine dem Manganoxyd äquivalente Menge Kohlensäure ausgetrieben, indem eine Verbindung von $\dot{Ba}$, $\dot{Ca}$ und $\dot{Sr}$ mit $\dddot{Mn}$ sich bildete.

Wenn man nun Manganoxydoxydul im Gemenge mit einer der oben genannten Basen zu untersuchen hat, so wird, wenn die Basen Eisenoxyd, Thonerde und Beryllerde sind, bei Berechnung nach der voluminometrischen Prüfung die Formel III. anzuwenden sein, bei den übrigen Basen die Formel II., vorausgesetzt, dass die Basen in hinreichender Menge vorhanden waren, um das Manganoxyd zu binden. Entgegengesetzten Falls führt man eine solche Base, z. B. Zinkoxyd, in die zu untersuchende Probe ein. Man löst die Probe P mit der Hälfte ihres Gewichts (N) Zinkoxyd in Säuren auf, verfährt auf die angegebene Weise

mit Ausfällen, Glühen u. s. w. und nimmt von dem Niederschlag p Gewichtstheile zur Prüfung. Dann ergiebt sich der Procentgehalt an Manganoxyd in der Probe P durch die Formel:

$$x = \frac{100\,N}{Pp} \cdot \frac{a(nt-t')\ddot{\ddot{M}}n}{J}$$

LXXI.
Ueber die Braunkohlen des Westerwaldes.

Von

Dr. W. Casselmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 41. 181.)

Die in dem Basaltgebirge des Westerwaldes abgelagerten fünf Braunkohlenflötze, von denen nur die beiden untersten, zwischen 5—15 Fuss mächtig, abgebaut werden, enthalten drei verschiedene Braunkohlensorten: *Lignite* (bituminöses Holz), *Pseudolignite* und *Blätterkohle.*

Die *Lignite* besitzen vollkommen deutliche Holzstructur, sind glanzlos, splittrig oder fasrig auf dem Bruch, stets frei von Schwefelkies, reissen beim Trocknen in zähe krumme Lamellen, haben 1—2, selten 3,5 p. C. Aschengehalt und 1,27—1,3 spec. Gew. Sie finden sich in zwei Varietäten, a) als *helle* Lignite, braungelb bis röthlich-gelb, härter als Gyps, häufig von Harzen durchtränkt und darum beim Verkohlen viel Gas entwickelnd, b) als *dunkle* Lignite, fester und härter als die vorigen, olivenbraun, langfasrig.

Die *Pseudolignite* sind tiefbraun-schwarz, meist mit deutlicher Holzstructur, welche aber bei zunehmendem Aschengehalt zurücktritt, und frisch auf den Bruchflächen glanzlos. Beim Trocknen zerbröckeln sie in unregelmässige Stücke mit flachmuschligem Bruch, der lebhaften Glanz zeigt. Sie enthalten mitunter Schwefelkieskrystalle, stets fein eingesprengtes Schwefeleisen und beschlagen daher beim Ver-

wittern mit basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Sie sind spröde und weniger fest, als die Lignite, enthalten auch weniger Harz und 8—20 p. C. Asche. Spec. Gew. = 1,5.

Die *Blätterkohle* besteht aus Aggregaten vermoderter Blätter, zerfällt beim Trocknen in sehr dünne Lamellen, glänzend auf dem Bruch. Aschengehalt 10—11 p. C.

Am häufigsten kommen von diesen drei Arten die Pseudolignite vor, demnächst die hellen Lignite, seltener dunkle Lignite und Blätterkohle.

Oft finden sich Stücke von Ligniten und Pseudoligniten zu *Conglomeraten* gemengt, wozu Wurzeln, kleine Zweige und Blätter, auch thonige und sandige Massen Veranlassung gegeben haben, und sie bilden eigentlich die Hauptmasse der Flötze, den Teig, worin die Lignit- und Pseudolignitmassen liegen.

In den Ligniten kommen auf Absonderungsflächen Scheererit und Retinit vor, vielleicht auch Walchowit.

Der *Wassergehalt* der Kohle wurde durch Trocknen im Wasserbade ermittelt und die Grenze der Wasseranziehung dadurch, dass die entwässerten Kohlen in einem abgeschlossenen Raum über einer Schüssel mit Wasser so lange stehen gelassen wurden, als sie noch Gewichtsvermehrung erfuhren. Sie wurden ziemlich frisch, wenigstens in einem Keller aufbewahrt, auf den Wassergehalt untersucht. Die No. bezeichnet die No. der Handstücke für die spätere Tabelle über die Elementaranalyse.

	Bezeichnung der Grube.	Wasser. p. C.	Grenze der Wasser-anziehung.	No.
I. Helle Lignite.	Seegen Gottes, unterstes Lager	48,17	—	4
	Nassau, oberstes Lager	32,69	10,07	9
	Victoria, ,, ,,	39,52	8,00	10
	Alexandria, ,, ,,	48,47	—	1
	Gute Hoffnung, unterstes Lager	38,58	10,00	11
II. Dunkle L.	Adolph	20,18	11,1	14
III. Pseudo-Lignite.	Seegen Gottes, oberes Lager	41,30	—	38
	,, ,, ,, ,,	38,90	—	—
	,, ,, unteres ,,	43,84	—	27
	Nassau, unteres Lager	46,63	—	29
	,, ,, ,,	36,55	—	—
	,, oberes ,,	46,59	—	25
	Victoria, ,, ,,	33,54	12,42	31
	,, ,, ,,	37,60	—	—
	,, unteres ,,	42,50	—	37
	,, ,, ,,	49,72	—	—
	Alexandria, unteres Lager	36,24	—	34
	,, ,, ,,	41,94	13,74	—
	Wilhelmsfund, oberes ,,	32,70	14,89	—
	,, unteres ,,	33,64	16,18	—
	Oranien, unteres Lager	34,25	14,13	—
	,, ,, ,,	33,84	14,45	—
	Gute Hoffnung, unteres Lager	36,12	13,00	—
	Eduard, unteres Lager	27,58	14,24	—
	,, ,, ,,	33,06	13,85	—
	,, ,, ,,	35,69	14,33	—
	,, ,, ,,	33,75	15,38	—
	,, ,, ,,	29,19	12,78	—
Blätterkohle.	Wilhelmsfund,	24,58	8,00	50
	,,	24,53	8,63	—
	,,	26,12	8,02	—
Conglomerate aus Ligniten und Pseudolign.	Nassau, oberes Lager	32,59	—	—
	Alexandria, oberes Lager	38,10	—	—
	Oranien, unteres ,,	33,77	14,27	—
	,, ,, ,,	34,94	14,08	—
	Gute Hoffnung, unteres Lager	34,14	14,22	39
Erdige Conglomerate.	Seegen Gottes, unteres Lager	31,93	—	—
	Nassau, unteres Lager	53,93	—	—
	,, ,, ,,	48.90	—	—
	Victoria, ,, ,,	40,72	—	47

Ein Pseudolignit aus der Grube Ludwig Haas, der zwei Jahre im Trocknen gelegen hatte, enthielt noch 19,83 p. C. Wasser und zog entwässert 15,5 wieder an;

ein Conglomerat, drei Jahre im Magazin gelegen, enthielt 18 p. C.; ein dunkler Lignit, sechs Monate im warmen Zimmer gelegen, 13,28 p. C. Wasser.

Sollen die Kohlen zum Puddeln angewendet werden, so reicht das Trocknen an der Luft nicht aus, und in Bezug auf künstliche Trocknung hat der Verf. Versuche angestellt, welche Temperatur die zweckmässigste sei. Er fand, dass bei 100° ausgetrocknete Kohlen, wenn sie harzreich sind, schon bei 125° wieder Gewichtsverlust erleiden, der bis zu 3 p. C. sich steigern kann und dass bei 100° daher am zweckmässigsten getrocknet wird.

Die Elementaranalyse der Kohlen wurde auf die gewöhnliche Art ausgeführt, die Aschenbestimmung und Coaksermittlung mit vollkommen getrockneten Kohlen, die zu letzterm Zweck bis zur schwachen Rothgluth erhitzt wurden.

Bezeichnung der Grube.		In Procenten.					Zusammensetzung der organischen Substanz nach Abzug der Asche in 100 Theilen.		
		Coaks.	Asche.	C.	H.	N und O.	C.	H.	O und N.
I. Helle Lignite.	1. Alexandria, oberes Lager	49,35	1,87	70,25	6,46	21,42	71,58	6,58	21,84
	2. Mariane	39,82	1,21	70,20	6,37	22,22	71,06	6,44	22,50
	3. Oranien, unteres Lager	53,99	1,93	69,78	5,89	22,31	71,34	6,00	22,71
	4. Seegen Gottes, unteres Lager	40,80	1,40	68,65	5,98	23,97	69,62	6,06	24,32
	5. Hermannszeche, (harzreich)	46,64	1,39	67,56	6,58	24,47	68,51	6,67	24,82
	6. Christiane	49,81	2,22	66,85	5,60	25,33	68,36	5,72	25,92
	7. "	52,02	1,67	66,84	5,55	25,94	67,97	5,64	26,39
	8. Neue Hoffnung, unteres Lager	48,62	1,00	66,77	5,59	26,64	67,44	5,64	26,92
	9. Nassau, oberes Lager	52,03	3,68	66,46	6,03	23,83	69,00	6,26	24,74
	10. Victoria, " "	52,64	1,54	65,75	5,41	27,30	66,77	5,49	27,74
	11. Gute Hoffnung, oberes Lager	46,29	1,92	65,30	5,95	26,73	66,57	6,06	27,37
	12. Seegen Gottes, " "	48,85	2,60	64,76	5,59	27,05	66,48	5,74	27,74
	13. Nassau, oberes Lager	50,60	5,83	62,56	5,26	26,35	66,43	5,59	27,98
II. Dunkl. L.	14. Adolph	37,79	1,74	58,24	5,88	35,14	59,27	5,98	34,75
	15. Trischberg, oberes Lager	52,55	2,37	66,70	5,59	25,34	68,31	5,72	25,97
III. Pseudo-lignite.	16. Neue Hoffnung	50,81	1,38	66,54	5,66	26,42	67,47	5,74	26,80
	17. Wilhelmsfund	48,62	3,13	65,45	5,90	25,52	67,56	6,09	26,35
	18. Ludwigs Zuversicht	54,90	5,32	64,85	5,41	24,42	68,49	5,71	25,80
	19. Kohlenseegen, oberes Lager	51,02	2,80	64,66	5,70	26,84	66,52	5,86	27,62
	20. Christiane	47,39	5,26	64,45	4,67	25,62	68,02	4,92	28,06
	21. Kohlenseegen, unteres Lager	51,33	4,07	64,27	5,55	26,11	67,00	5,78	27,22
	22. Oranien, unteres Lager	47,84	7,48	62,43	4,64	25,45	67,47	5,01	27,52
	23. Adolph	51,25	6,86	61,64	4,62	26,88	66,18	4,96	28,86
	24. Oranien, unteres Lager	49,77	8,41	60,48	4,51	26,60	66,03	4,92	29,05
	25. Nassau, oberes "	53,81	10,94	60,43	4,89	23,74	67,85	5,49	26,66
	26. Ludwigs Zuversicht, unteres Lager	56,01	7,73	60,24	5,14	26,89	68,24	5,57	29,15

Bezeichnung der Grube.		In Procenten.					Zusammensetzung der organischen Substanz nach Abzug der Asche in 100 Theilen.		
		Coaks.	Asche.	C.	H.	N und O.	C.	H.	O und N.
	27. Seegen Gottes, unteres Lager	52,06	9,47	59,97	4,70	25,86	66,24	5,19	28,57
	28. Ludwig Haas	53,73	10,12	59,82	4,30	25,76	66,55	4,78	28,67
	29. Nassau, unteres Lager	65,92	9,61	59,59	4,60	26,20	65,92	5,08	29,00
	30. Herrmannszeche	52,40	8,79	59,11	4,94	27,16	64,80	5,41	29,79
	31. Victoria, oberes Lager	54,66	10,0	58,79	4,50	26,71	65,32	5,00	29,68
III. Pseudolignite.	32. Trieschberg, unteres Lager	55,06	10,76	58,77	4,65	25,82	65,85	5,21	28,94
	33. Herrmannszeche	53,88	9,07	58,55	4,68	27,70	64,39	5,14	30,47
	34. Alexandria, unteres Lager	54,65	8,88	58,38	4,34	28,40	64,06	4,76	31,18
	35. Wilhelmszeche, oberes Lager	55,23	11,50	57,05	4,45	27,00	64,46	5,02	30,52
	36. Mariane	55,06	12,68	56,73	4,13	26,46	64,96	4,72	30,32
	37. Victoria, unteres Lager	55,34	13,59	56,62	4,24	25,55	65,52	4,90	29,58
	38. Seegen Gottes, oberes Lager	60,02	16,89	54,60	4,13	24,38	65,69	4,96	29,35
IV. Conglomerate aus Ligniten und Pseudolign.	39. Gute Hoffnung „ „	49,66	3,14	61,78	5,17	29,91	63,78	5,33	30,89
	40. Christiane	56,06	14,14	56,34	4,13	25,39	65,61	4,81	29,58
	41. Seegen Gottes, unteres Lager	55,91	12,77	56,09	4,00	27,14	64,30	4,58	31,12
	42. Nassau, oberes Lager	57,95	14,02	55,21	4,17	26,60	64,21	4,85	30,94
	43. Wilhelmszeche	55,41	15,29	60,65	4,20	19,86	71,59	4,95	23,46
	44. Alexandria, oberes Lager	50,30	14,76	58,18	5,00	22,06	68,25	5,86	25,89
Erdige Conglomerate.	45. Oranien, „ „	52,69	14,02	55,82	4,34	25,82	64,92	5,06	30,02
	46. Eduard	56,11	19,88	50,22	3,94	25,96	62,68	4,91	32,41
	47. Victoria	73,44	44,35	33,92	3,05	18,68	60,95	5,49	33,56
	48. Eduard	59,43	30,70	41,74	3,12	24,44	60,23	4,50	35,27
	49. Alexandria (von Basalt ganz umschlossen)	65,01	45,58	32,33	2,90	19,19	59,40	5,32	35,28
Blätterkohle.	50. Wilhelmsfund	—	11,01	62,80	6,76	19,43	70,57	7,60	21,83
Verkohltes Holz.	51. Alexandria	72,21	22,17	57,27	3,28	17,28	73,51	4,21	22,28

Rücksichtlich der Beziehungen der Lignite und Pseudolignite zu einander hat der Verf. mehrere Beobachtungen gemacht, welche auf die Bildung jener Fossilien Licht werfen. Er schliesst aus denselben, dass die Bedingungen der Vermoderung bei beiden dieselben waren, und dass nur eine reichlichere Infiltration mineralischer Stoffe, namentlich schwefelsaurer Salze, in die Holzsubstanz die Umwandlung in Pseudolignite bewirkt hat. Wahrscheinlich hat derselbe Vorgang stattgefunden, wie Bunsen bei den Kohlen des Habichtswaldes beschrieben: Lösung von Gyps und kohlensaurem Eisenoxydul drangen ein, zersetzten sich mit der Holzsubstanz, indem ersteres Salz in Schwefelcalcium überging und dieses mit dem kohlensauren Eisenoxydul Schwefeleisen und kohlensaure Kalkerde lieferte.

Einwirkungen des Basaltes, wie man auf dem Habichtswald am Meissner und Hirschberge beobachtet, haben auf die Braunkohlen des Westerwaldes augenscheinlich nicht stattgehabt. Es scheint vielmehr, als ob selbst da, wo die Kohlen in unmittelbarer Berührung mit dem Basalt sind, sie erst später angeschwemmt worden sind oder als ob wenigstens, wenn der Basalt geschmolzen zum schon gebildeten Kohlenlager hervordrang, derselbe unter dem untersten Flötz zum Erstarren kam und nur eine Einwirkung auf die zu unterst liegende wässrige Schlammschicht ausübte.

LXXII.
Classification des Weizens.

Von

E. Millon.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 119.)

In zwei früheren Mittheilungen habe ich mehrere, die chemische Natur der Weizensorten angehende Thatsachen

mitgetheilt; einige derselben, die auf den einfachsten und sehr leicht zu bestimmenden physikalischen Eigenschaften des Korns beruhen, scheinen mir ganz besonders geeignet, bei der praktischen Beurtheilung der Weizensorten die Grundlagen einer den Interessen der Agricultur und des Handels entsprechenden Classification zu bilden.

Bisher haben die botanischen Eigenschaften bei der Beurtheilung der Weizensorten entschieden. Man hat um dieselben zu bestimmen, mehrere Eigenschaften der Aehre und auch des Stengels hervorgehoben, allein derartige Bestimmungen sind nicht aus den wissenschaftlichen Büchern und Abhandlungen herausgetreten. Auf den Märkten wird das von der Aehre isolirte Weizenkorn nur noch durch einen Namen unterschieden, der in der Regel den Ursprung bezeichnet; dies genügt zwar für den Handel an Ort und Stelle, allein der Sinn des Worts verschwindet mit der Entfernung und ist für die Mehrzahl der Landwirthe, und derer, die sich dafür interessiren, bedeutungslos.

Stützt man sich auf den relativen Gehalt an Gluten und Stickstoff, so giebt man der in der Handelssprache schon üblich gewordenen Unterscheidung in weichen und harten Weizen eine feste und vollkommen wissenschaftliche Grundlage. Diese Eintheilung ist eine völlig natürliche, und wird durch folgende Eigenschaften begründet:

Weicher Weizen. Weisser, undurchsichtiger, mehliger Bruch, aus welchem die Stärke mehr oder weniger reichlich heraustritt; theilweise oder vollständige Ersetzung des Glutens durch eine lösliche eiweissartige Substanz; grosse Schwankungen im Stickstoffgehalt.

Harter Weizen. Hornartiger, halbdurscheinender Bruch, auf dem man keine Stärke bemerkt; aller Stickstoff ist als Gluten vorhanden, und das Gewicht desselben übersteigt immer ein wenig die Menge der durch den Stickstoff repräsentirten eiweissartigen Substanz; geringe Schwankungen im Stickstoffgehalt, der immer sehr bedeutend ist.

Man wird bemerken, dass der hohe Stickstoffgehalt nicht hinreicht, um den harten Weizen zu charakterisiren; man findet nicht selten weichen Weizen, der eben so viel

und mehr Stickstoff enthält, als die Mehrzahl der harten Weizensorten.

Zwischen diesen beiden Arten des Weizens giebt es Mittelsorten, die man im Handel als *blés mitadins* oder gla sirte (*glacés*) Sorten unterscheidet; es würde viel besser sein sie *halb-harte* zu nennen; diese bisweilen gebrauchte Benennung hätte den Vortheil sie den harten Sorten näher zu stellen, mit welchen sie in der That die grösste Aehnlichkeit besitzen, während sie sich von den weichen Sorten sehr unterscheiden; man kann dies aus folgenden Angaben beurtheilen:

Halb-harter Weizen. Der Bruch ist weniger fest und weniger hornartig als der des harten Weizens; an der gequetschten Stelle ist er weisslich. Gluten und eiweissartige Substanz sind gemischt; der Stickstoffgehalt ist bedeutend und wenig schwankend.

Der halb-harte Weizen findet sich im Norden häufig und wird in einigen Gegenden, z. B. in der Champagne und im Soissonnais vorzüglich erbaut; auch im südlichen Frankreich ist er sehr verbreitet.

Nur selten findet man einen harten Weizen der von halb-harten und selbst von weichen Körnern ganz frei ist, und umgekehrt sind die weichen Sorten in der Regel mit halb-harten Körnern gemischt; meistens findet man Gemenge in diesen letzteren. Es ist von Wichtigkeit, dass man die Verschiedenheit der harten, halb-harten und weichen Körner, die in dem Wesen derselben liegt, nicht mit den Schwankungen verwechselt, die von der Form derselben abhängen, und auf den *Typus* des Weizens zurückzuführen sind. Ein Gemisch verschiedener Typen in einer Menge von Weizen beweist Nachlässigkeit und Unordnung in der Wahl der Aussaat, oder auch eine Vermischung der geernteten Produkte; während das Gemischtsein von dem Wesen nach verschiedenen Sorten Ursachen hat, die noch Niemand kennt; man würde dasselbe vielleicht auch nicht beseitigen, wenn man die Samen Korn für Korn aussuchte. Man muss hier Versuche anstellen, die von der grössten Wichtigkeit sind, seitdem man angefangen

hat, die beim Mahlen erhaltenen Produkte in Rechnung zu ziehen.

Betrachtet man diejenigen Sorten, die ich als wesentlich verschiedene bezeichnet habe, als die drei Hauptarten, so ist es leicht, die Bestimmung derselben durch die äussern Merkmale des Korns, welche sich auf Volumen, Farbe, Hüllen und Furche beziehen, zu vervollständigen.

Nachdem man angegeben hat, ob ein Weizen hart, halb-hart oder weich ist, führt man der Reihe nach jedes der angegebenen Merkmale in folgender Weise auf:

Volumen. Das Korn ist schlank, klein, dünn, lang, dick, aufgequollen etc.

Farbe. Das Korn ist weiss, gelb, rothgelb, roth, braun. Es ist gut anzugeben, ob die färbende Substanz, die sich in der Regel unter der Samenhülle, in der obersten Schicht des Perispermiums befindet, nur auf der Oberfläche liegt, oder ob sie mehr oder weniger tief in das Innere des Korns eingedrungen ist.

Hülle. Die Umhüllung des Korns ist leicht, dünn, durchsichtig, glasig oder trübe, dick, starr, runzlig.

Furche. Sie nimmt an den Charakteren der Hülle Theil; allein die Riefe dringt mehr oder weniger in das Korn ein, und diese Eigenschaft, verbunden mit denen der Samenhülle liefert vorzügliche Anzeichen in Bezug auf das Beuteln des Mehls.

Man darf nicht vergessen, dass es von grosser Wichtigkeit ist, zu wissen, ob ein käuflicher Weizen rein, oder von Staub und Erde beschmuzt ist; ob er mit Steinchen, Sand, Stroh, Gerstekörnern und anderen fremdenKörnern vermischt ist, und welches jene letzteren sind; ob Geruch und Geschmack rein sind, oder ob sie an den Silo, an Kornwürmer, Schimmel etc. erinnern, ob der Weizen fleckig, gesprenkelt etc. ist, endlich ob er durch Insekten, Brand, Rost u. s. w. gelitten hat.

Hinsichtlich der letzteren Veränderungen des Weizens kann ich nicht genug empfehlen, Zahlen einzuführen, so oft es möglich ist; dadurch können die nichtssagenden Angaben und die immer mehr oder weniger irrigen Behauptungen beseitigt werden. Ich führe beispielsweise den

von Kornwürmern benagten Weizen an. Hat man eine Probe, die geeignet ist, die Gesammtmenge des Weizens zu repräsentiren, so nimmt man von derselben zuerst eine Handvoll, etwa 100 bis 150 Körner, und zählt wie viel Körner unter denselben benagt sind, dies wiederholt man mit derselben Probe noch zweimal; aus dem Mittel dieser drei Zählungen erhält man eine Procentzahl, welche den von den Kornwürmern angerichteten Schaden sehr genau angiebt.

Eine exacte Nomenclatur und Präcision der Sprache sind auch beim Ackerbau und im Handel wie in allen anderen Zweigen des menschlichen Erkennens unentbehrlich. Dies ist die Grundlage der Verbreitung und der richtigen Beurtheilung der Thatsachen. Da die Operationen im Handel und in der Agricultur verschieden und vielfältig sind, so muss auch die Nomenclatur derselben eine specielle sein.

LXXIII.

Ueber Filtration der Luft in Beziehung auf Fäulniss und Gährung.

Von

H. Schröder und Dr. **Th. v. Dusch**.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 232.)

In Bezug auf die bekannte Thatsache, dass aufgekochte Infusionen organischer Substanzen, wenn sie nachher nur mit ausgeglühter Luft in Berührung kommen, weder Gährung noch Fäulniss erleiden (s. d. Journ. XIX, 186 u. XXXI, 429.), haben die Verff. neue Versuche mit filtrirter Luft angestellt, da solche Luft ein sehr merkwürdiges und abweichendes Verhalten gegen übersättigte Lösung von schwefelsaurem Natron zeigt.

Als Filtrationsmittel wurde Baumwolle gewählt, die vorher einige Zeit im Wasserbade erwärmt worden. Der

Apparat war folgender: der Glaskolben, welcher die zu prüfende Flüssigkeit enthielt, war mit einem in Wachs getränkten doppelt durchbohrten Kork verschlossen, in welchem zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren sich befanden. Die eine von diesen, die Zuleitungsröhre, war mit einem 1 Zoll weiten und 20 Zoll langen mit der Baumwolle gefüllten Glasrohr verbunden, welches am entgegengesetzten Ende in eine offene Glasröhre ausmündete. Die andere Glasröhre, die Saugröhre reichte im Kolben fast bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit und stand aussen mit einem Aspirator in Verbindung. Der Apparat schloss völlig luftdicht.

Nachdem der Hahn des Aspirators geschlossen, wurde die Flüssigkeit so lange im Kochen erhalten, bis alle Verbindungsröhren bis an die Baumwolle hin heiss geworden und dann das Wasser aus dem Aspirator tropfenweis fliessen gelassen, täglich 2 Cub.-F.

Am 9. Febr. 1853 wurde Fleisch abgekocht und bis zum 6. März in der angegebenen Weise Luft durch den Apparat gesogen. Beim Oeffnen zeigte sich der reine Geruch ungewürzter warmer Fleischbrühe, während ein gleichzeitig mit Fleischabkochung angesetzter offener Kolben schon in der zweiten Woche in volle Fäulniss übergegangen war.

Am 20. April wurde ein ähnlicher Versuch wiederholt, jedoch nur 1 Cub.-F. Luft täglich durchgesogen. Daneben wurde gestellt

1. ein offener Kolben mit frisch abgekochtem Fleisch,
2. ein ähnlicher Kolben mit gleichem Inhalt und mit einem wachsgetränkten Korke verschlossen, durch welchen eine 1 Fuss lange Glasröhre von 1 Linie Durchmesser ging, um den Zutritt der Luft zu verzögern,
3. ein Kolben mit Fleischflüssigkeit, der noch heiss mit einem losen Baumwollenpfropf versehen, über den ein grösserer Baumwollenwulst gestülpt und an den Kolbenhals mit Seidenschnur befestigt war.

Das Fleisch im Kolben 1 ging in der zweiten Woche in Fäulniss über, die Flüssigkeit in 2 enthielt nach 9 Tagen kräftige Schimmelbildungen und roch nach 19 Tagen ge-

öffnet nicht faulig, sondern mulstrig. Die beiden Kolben 3 und der mit dem Aspirator verbundene waren am 14. Mai frei von Schimmel und von Fäulniss, das Fleisch sah nur an einzelnen Stellen etwas weisslich aus.

Am 14. Mai wurde frisch gekochte süsse Malzwürze, mit etwas Hopfen versetzt, die nur schwach sauer reagirte, in der zuerst angeführten Weise mit Luft behandelt, indem in den letzten 8 Tagen täglich 1 Cub.-F. Luft in schnellem Strom durchgesogen wurde. Am 6. Juni war die Würze klar, süss und unverändert wie im Beginn, während in einem gleichzeitig angestellten offenen Kolben mit gleicher Würze schon nach 8 Tagen Schimmelbildung eintrat.

Eine Probe neuer frischer Würze wurde in dem Apparat mit Luft behandelt, die nicht vorher durch Baumwolle strich und daneben ein offener Kolben mit derselben Würze gestellt. In letzterem trat in der ersten Woche, in ersterem nach 12 Tagen Schimmelbildung und Trübung ein.

Frisch abgekochte Milch gab sowohl im Apparat als im offenen Kolben ein gleich negatives Resultat. Sie coagulirte gleich schnell in beiden und der Käsestoff ging in faulige Gährung über. Nur die Schimmelbildung an der Oberfläche der Milch blieb in dem Kolben, welcher filtrirte Luft bekam, aus. Die Versuche waren im Juni und Juli angestellt.

Als Fleisch ohne Wasser bis zur Temperatur des siedenden Wassers in einem Wasserbade erhitzt und nachher mit filtrirter Luft behandelt wurde, ging es eben so schnell in Fäulniss über als Fleisch im offenen Kolben oder in einem Kolben, wie oben unter 3. vorgerichtet.

Am 18. Juli wurde wieder Fleisch mit Wasser in dem Filtrirapparat behandelt. Am 23. Juli war die Flüssigkeit mit einer Fetthaut bedeckt, in der dritten Woche wurde sie röthlich und am 15. Aug. beim Oeffnen des Kolbens zeigte sich Geruch nach stinkendem Fett, beim Erwärmen zugleich Geruch nach frischer Fleischbrühe. Wahrscheinlich war in diesem Versuch nicht lange genug gekocht und noch nicht alles Eiweiss coagulirt.

Aus ihren Versuchen schliessen die Vff., dass es wohl wenigstens zweierlei freiwillige Zersetzungen organischer

Substanzen gebe, die nicht auf dieselbe Ursache zurückzuführen seien. Die Gährung, die Säuerung des Milchzuckers, die Fäulniss des Fleisches ohne Wasser, die Faulung des Käsestoffs scheinen nur des Sauerstoffs der Luft zu bedürfen, während Fäulniss von Fleisch unter Wasser, Gährung der Malzwürze auch jene unbekannten Beimischungen der Luft bedürfen.

Die Vff. beabsichtigen ferner zu untersuchen, ob Kohle, Schwefelblei, Bimstein, Glaspulver, Gyps und andere Substanzen sich ähnlich wie Baumwolle verhalten oder ob sie vielleicht die eine Art Gährung aufhalten, während sie die andere Art nicht zu hindern vermögen.

LXXIV.

Ueber Anwendung des Wasserstoffs bei Bestimmung der Dampfdichten und die Säuerung der Alkohole durch Sauerstoff oder Luft.

Von

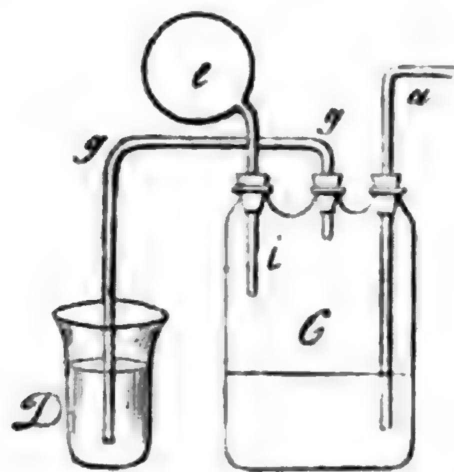
Robert Railton.

(Quaterl. Journ. of the Chem. Soc. Vol. VI, p. 205.)

Als der Vf. die Dampfdichte des von Bouis im Ricinusöl entdeckten Alkohols nach den gewöhnlichen Methoden ermittelte, fand er, dass die gefunden Zahlen-Resultate die berechneten weit überschritten und der nachher condensirte Dampf sauer reagirte, während die angewendete Flüssigkeit völlig neutral war. Augenscheinlich also hatte sich der Alkohol bei höherer Temperatur mit Sauerstoff verbunden und nach der Dampfdichte 4,535 zu schliessen, hatte sich der Oenanthylalkohol völlig in die Oenanthylsäure verwandelt, deren Dampfdichte 4,531 ist. Darum entschloss sich der Verf. die Kugel, in welcher die Be-

stimmung der Dampfdichte vorgenommen werden sollte, mit Wasserstoff zu füllen und dies führte zu befriedigenden Resultaten.

Die Methode wurde nun so angewendet: man wog die mit trockner Luft angefüllte Kugel und brachte die nöthige Menge Alkohol hinein und verdrängte dann in nebenstehenden Apparat die Luft mittelst Diffusion durch Wasserstoffgas, welches aus einer mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche durch das Rohr *a* in die ebenfalls Säure haltende Flasche *C* eintritt. Die Kugel *e* ist mit ihrem Rohr *i* in den einen Tubulus von *C* luftdicht eingesteckt, und in den mittleren Tubulus von *C* ist ein gebogenes Rohr *g* eingepasst, welches sehr enge ist und in *D* unter Schwefelsäure taucht, damit Wasserstoffgas und die Luft unter Druck entweicht und keine feuchte Luft etwa nach *C* zurücktreten kann. Die Wasserstoffentwickelung wird 2—3 Stunden fortgesetzt, während welcher Zeit die Luft allmählich aus der Kugel ausgetrieben wird, und dann weiter wie gewöhnlich bei Bestimmung der Dampfdichte verfahren.



Folgendes sind Resultate der Versuche, wenn die Kugel 1. Luft, 2. wenn sie Wasserstoff enthielt.

1.	Capacität der Kugel bei 60° F.	27,7 Cub.-Z.
	Gewicht der Kugel, gefüllt bei 58° F. und 30,12 Zoll Barom.	866,58 Grs.
	Gewicht der Kugel, gefüllt mit Dampf bei 30,12 Zoll Barom. und 531° F.	878,17 „
	Rückständige Luft bei 57° F. u. 29,73 Z. Bar.	0,55 C.-Z.

27,7 Cub.-Z. Luft von 58° F. bei 30,12 Z. Barom. sind = 27,92 Cub.-Z. bei 60° F. und 30 Zoll Barom. und wägen 8,66 Grs., also Gewicht der leeren Kugel = 857,92 Grs.

Capacität der Kugel bei 531° F.	27,87 Cub.-Z.
Volumen d. rückständigen Luft bei 531° F.	1,06 „
Volum des Dampfes bei 531° F. u. 30,12 Z. B.	26,81 „
„ „ „ „ 60° F. u. 30 Z. B.	14,59 „

Gewicht der rückständigen Luft	0,17	Grs.
„ „ leeren Kugel	857,92	„
	858,09	Grs.
„ „ Kugel und des Dampfs	878,17	„
„ von 14,59 Cub.-Z. Dampf bei 60° F.	20,08	
„ „ 100 Cub.-Z. Dampf	137,63	
Folglich erhaltene Dichte	4,535	
Für $C_{14}H_{14}O_4$ berechnete Dichte	4,531	
Für $C_{14}H_{16}O_2$ „ „	4,018	

2. Capacität der Kugel bei 60° F.	24,50	Cub.-Z.
Gewicht der Kugel mit trockner Luft von 56° F. und 29,65 Zoll Barom.	1577,077	Grs.
Gewicht der Kugel mit Dampf von 552° F. und 29,65 Zoll Barom.	1584,876	„
Rückständiger Wasserstoff bei 60° F.	0,20	Cub.Z.

24,50 Cub.-Z. Luft von 56° F. und 29,65 Zoll Barom. sind = 24,4 Cub.-Z. bei 60° F. und 30 Zoll Barom. und wägen 7,566 Grs., also Gewicht der leeren Kugel = 1569,511 Grs.

Capacität der Kugel bei 552° F.	24,67	Cub.-Z.
Rückständiger Wasserstoff bei 552° F.	0,39	„
Volum des Dampfes bei 552° F. und 29,65 Zoll Barom.	24,28	„
Volum d. Dampfs bei 60° F. u. 30 Z. Barm.	12,323	„
Gewicht des rückständigen Wasserstoffs	0,008	Grs.
„ der leeren Kugel	1569,511	„
	1569,519	Grs.
„ der Kugel und des Dampfes	1584,876	„
„ von 12,323 Cub.-Zoll Dampf bei 60° F.	15,357	„
Gewicht von 100 Cub.-Z. Dampf bei 60° F.	124,62	
Folglich erhaltene Dichte	4,019	
Für $C_{14}H_{16}O_2$ berechnete Dichte	4,018	

Der zuletzt erhaltene verdichtete Dampf war völlig neutral.

Die vorher angeführten Thatsachen veranlassten den Vf. zu versuchen, den Alkohol $C_{14}H_{16}O_2$ durch einen Strom von trocknem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in die Säure $C_{14}H_{14}O_4$ überzuführen. Zu diesem Behuf wurde in

einem Kolben der Alkohol im Kochen erhalten und die Dämpfe desselben verdichtet wieder in den Kolben zurückgeleitet, während ein Strom Sauerstoff durch den Alkohol geführt wurde.

Bei dieser Operation wurde eine ansehnliche Menge Oenanthylsäure erhalten und daraus Baryt- und Kalisalz dargestellt.

Auch Fuselöl, auf ähnliche Weise behandelt, lieferte die entsprechende Säure und wahrscheinlich werden auch die andern Alkohole sich eben so oxydiren.

LXXV.

Zur Kenntniss einiger flüchtigen Basen.

Von

A. v. Planta und **Aug. Kekulé.**

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, p. 129.)

Im Anschluss an ihre frühern Untersuchungen (s. d. Journ. LX, 237) haben die Verf. jetzt das Verhalten des Coniins studirt und zwar speciell gegen Jodäthyl.

Das Coniin zur Untersuchung wurde fast alles von E. Merck bezogen und war aus Schierlingssamen dargestellt nach der Methode von Geiger und Hesse. Trotz dessen zeigt das verschiedene Verhalten der verschiedenen käuflichen Produkte, dass dieselben Gemenge verschiedener Basen enthalten, von denen die eine die von Gerhardt angenommene Zusammensetzung $C_{16}H_{15}N$ besitzt. Diese nennen die Verf. Coniin.

Aethylconiin $C_{20}H_{19}N$. Die eine Sorte Coniin, in eine Röhre mit Jodäthyl eingeschmolzen, gab im Wasserbad eine zähflüssige Substanz, die auch im luftleeren Raume keine Spur von Krystallisation zeigte. Der Inhalt der Röhre, vom überschüssigem Jodäthyl abgegossen und längere Zeit gelinde erwärmt, war in Wasser mit schwach gelbrother

Farbe löslich, geruchlos und schwach sauer. Kali schied daraus ein röthlich-gelbes Oel von flüchtigem Geruch, dem Coniin ähnlich, aus, welches entwässert und in Wasserstoff destillirt fast farblos wird, das Licht stark bricht, leichter als Wasser und wenig darin löslich ist. Es ist eine Base, die aber keinen constanten Siedepunkt hat. Die nicht ganz wasserfreie Substanz lieferte nach Eliminirung des Wassergehalts aus den analytischen Resultaten in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

			Berechnet nach:	
C	78,49	78,38	C_{20}	78,43
H	12,35	12,45	H_{19}	12,40
N	9,16	9,17	N	9,17

Diese Basis ist also Aethylconiin, d. h. ein Coniin, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch 1 Atom Aethyl ersetzt ist $C_{16}\begin{matrix}H_{14}\\C_4H_5\end{matrix}N$.

Die Salze dieser Basis eignen sich wenig zur Analyse, theils krystallisiren sie nicht, wie das Jodid und Bromid, theils sind sie zerfliesslich, wie das Chlorid.

Das *Doppelsalz des Chlorids mit Platinchlorid* erhält man aus Aether-Alkohol beim Verdunsten als gelbes Krystallpulver, welches aus

$$C_{20}H_{19}NHCl + PtCl_2$$

besteht.

Aethylconiingoldchlorid scheidet sich als rothgelbes krystallinisch erstarrendes Oel aus, welches aus heisser verdünnter Lösung in schön gelben Krystallen erhalten werden kann.

Aethylconiinquecksilberchlorid scheidet sich aus verdünnten Lösungen in rhombischen Tafeln aus.

Diäthylconiin, $C_{24}H_{24}NO = C_{16}\begin{matrix}H_{14}\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}NO$, entsteht, wenn Aethylconiin mit Jodäthyl im Wasserbade behandelt und die krystallinische Masse des dabei erhaltenen Jodids durch frisch gefälltes Silberoxyd zersetzt wird. Es ist geruchlos, scharf bitter und alkalisch.

Diäthylconiinjodid bildet weiche Krystalle, die sehr leicht in Wasser und Alkohol, weniger in Aether löslich sind. Sie sind schwer zu reinigen und deshalb nicht analysirt.

Diäthylconiinplatinchlorid erhält man beim vorsichtigen Abdampfen der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Basis als ein krystallinisches Salz $C_{24}H_{24}NCl + PtCl_2$.

Das *Goldchloriddoppelsalz* scheidet sich beim Erkalten als krystallinisch-erstarrende Tropfen ab.

Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* ist ein weisser flockiger Niederschlag, der beim Erhitzen schmilzt und in mikroskopischen Krystallen aus der Lösung zu erhalten ist.

Aethylmethylconiin $C_{22}H_{22}NO = C_{18}{}^{H_{17}}_{C_4H_5}NO$. Diese Basis ist aus den meisten Sorten Coniin zu erhalten, während das Aethylconiin allein nur aus einer Sorte erhalten wurde. Wenn nach der vollendeten Einwirkung des Jodäthyls auf Coniin das gewaschene Produkt mit Kali zersetzt wird, so schwimmt das Aethylconiin oben auf und die darunter befindliche Schicht erstarrt krystallinisch. Die Krystalle bestehen aus

Aethylmethylconiinjodid $C_{22}H_{22}NJ$. Sie werden mit Aether-Alkohol abgewaschen, bis alles Kali entfernt ist und stellen dann ein schneeweisses in Wasser und Alkohol leicht lösliches Krystallpulver dar, in Aether und alkalischen Flüssigkeiten unlöslich; in Kalilauge beim Kochen löslich und unverändert beim Erkalten sich abscheidend.

Die Analyse ergab in 100 Theilen:

					Berechn.	Atome.
C	44,86	44,87			44,73	22
H	8,42	8,30			7,46	22
N					4,74	1
J			43,24	43,11	43,07	1

Aethylmethylconiin. Durch frisch gefälltes Silberoxyd wird die vorige Verbindung zerlegt und die daraus gebildete Basis löst sich in Wasser mit scharf bitterm Geschmack, reagirt stark alkalisch und wirkt ätzend auf die Epidermis. Sie ist farb- und geruchlos, kann unzersetzt eingedampft und gekocht werden, zieht aber dabei Koh-

lensäure an und die krystallinische Masse deliquescirt. Die Salze der Base sind meist krystallisirbar, in Wasser löslich und zerfliesslich.

Das *Platindoppelsalz* scheidet sich in gelben krystallinischen Octaëdern aus, $C_{22}H_{22}NCl + PtCl_2$, die selbst in Wasser wenig löslich sind.

Das *Goldchloriddoppelsalz* bildet einen schwefelgelben krystallinisch werdenden Niederschlag $C_{22}H_{22}NCl + AuCl_3$, der beim Erhitzen schmilzt.

Das *Quecksilberchloriddoppelsalz* ist ein krystallinisches Pulver $C_{22}H_{22}NCl + 6HgCl$, welches in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich löslich ist. Es schmilzt, mit Wasser erhitzt, und giebt ein anderes Doppelsalz $C_{22}H_{22}NCl + 5HgCl$.

Bei erneuter Behandlung mit Jodäthyl wird vom Aethylmethylconiin kein weiteres Aequivalent Aethyl aufgenommen und es gehört dasselbe also zu der Classe Basen wie Teträthylammonium. Wie letzteres verhält es sich auch bei der trocknen Destillation: es bilden sich nämlich Wasser, eine neue ölartige Base, die anfangs farblos, zuletzt gelblich wird, und ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas, Aethylen.

Die ölartige Basis ist *Methylconiin*, $C_{18}H_{17}N$, leichter als Wasser, wenig darin löslich und stark alkalisch reagirend. Die Verf. bemerken ausdrücklich, dass der Name Methylconiin nichts anderes bezeichnen soll, als eine Verbindung, die C_2H_2 mehr als das Coniin $C_{16}H_{15}N$ enthält. Die Analyse der Basis, wovon nur eine geringe Menge zu Gebot stand, gab ein Verhältniss von N : $\ddot{C}$ in drei Versuchen von 1 : 17,97; 1 : 17,96 und 1 : 18,33.

Da niemals das Aethylconiin und Diäthylconiin durch Behandlung mit Jodäthyl in Methylconiin oder Aethylmethylconiin übergeht, während letzteres bei der trocknen Destillation Methylconiin liefert, so schliessen die Verf., dass das rohe Coniin selbst ein Gemenge zweier Basen sein müsse, die sich von einander in der Zusammensetzung um C_2H_2 unterscheiden. Es entstand nur die Frage, ob die im käuflichen Coniin vorhandene Base, welche das Aethylmethylconiin bilde, $C_{14}H_{13}N$ oder $C_{18}H_{17}N$ sei. Im

erstern Falle entsteht Aethylmethylconiin durch Aufnahme von 2 At. C_4H_5, im letztern Falle durch Aufnahme von 1 At. C_4H_5. Die Analyse musste darüber entscheiden, abgesehen davon, dass die eine Coniinsorte durch Behandlung mit Jodäthyl sogleich das krystallisirte Jodid des Aethylmethylconiins mit Leichtigkeit lieferte und daher die Anwesenheit letzterer Basis, $C_{18}H_{17}N$, wahrscheinlich war. Die Analyse des rohen Coniins lieferte bei der einen Sorte ein Verhältniss des

N	:	$\ddot{C}$
1	:	17,65
1	:	17,33
1	:	17,75

bei der andern Sorte

N	:	$\ddot{C}$
1	:	17,5
1	:	17,64
1	:	17,09

Daraus folgte, dass das Aethylmethylconiin aus einer Verbindung sich bilden müsse, die mehr als 16 At. C enthält, sonst hätte die Analyse des rohen Coniins ein Verhältniss von C : $\ddot{N}$ kleiner als 16 : 1 geben müssen.

Man hat also zunächst das rohe Coniin als ein Gemenge zweier Basen, des Coniins $C_{16}H_{15}N$ und des Methylconiis $C_{18}H_{17}N$ zu betrachten. Dies wird auch durch die Untersuchung der Platindoppelsalze bestätigt, die aus der salzsauren Lösung des rohen Coniins erhalten wurden; diese lieferten für die in ihnen enthaltene Basis die Zusammensetzung $C_{16,8}H_{15,8}N$. Dies ist $= 3.C_{16}H_{15}N + 2.C_{18}H_{17}N$.

Indessen war auch das oben beschriebene Aethylconiin noch mit einer an Kohlenstoff ärmeren Verbindung, wiewohl in geringen Mengen, vermischt, welche sich im reinen Zustande nicht abscheiden liess, obgleich das Aethylconiin von ihr sich völlig befreien liess und auch im reinen Zustande analysirt wurde. Die Verf. sind geneigt, in einigen Coniinsorten die Anwesenheit dreier Basen $C_{14}H_{13}N$, $C_{16}H_{15}N$ und $C_{18}H_{17}N$ anzunehmen.

Die früher von Ortigosa (s. dies. Journ. XXVII, 45) und Blyth (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXX, 73) mitgetheilten Analysen des Coniins machen es wahrscheinlich, dass Letzterer ein Coniin untersuchte, welches nahezu aus gleichen Aequivalenten der Basen $C_{16}H_{15}N$ und $C_{18}H_{17}N$ bestand, während Ersterer ein fast reines Coniin $C_{16}H_{15}N$ vor sich hatte.

Beim Erwärmen der Platin- oder Quecksilbersalze bemerkten die Verf. stets den Geruch nach Buttersäure und es wäre daher wohl möglich, dass, wie R. Wagner (s. d. Journ. LI, 238) vermuthet, das Coniin eine Atomgruppe mit C_8 (ob C_8H_7 oder C_8H_8?) enthalte.

LXXVI.
Ueber Xanthoxylin, eine neue krystallinische Substanz aus dem japanischen Pfeffer *(Xanthoxylum piperitum).*

Von

J. Stenhouse.

(Phil. Mag. Jan. 1854. Vol. VII, No. 42, p. 28.)

Vor einigen Monaten erhielt ich von meinem Freund Daniel Hanbury, Jun. Esq., eine kleine Quantität einer sehr eigenthümlichen Frucht aus Japan, bekannt im Handel als japanischer Pfeffer. Gleichzeitig wurde mir auch nachstehende botanische Notiz über den Baum, der ihn liefert, mitgetheilt:

„Japan. Pfeffer ist das Produkt von *Xanthoxylum piperitum, De Cand.* (*Fagara piperita Linn.*), eines japanischen Baumes aus der natürlichen Familie der *Rutaceen*, beschrieben in Kämpfer's *Amoenitat.* p. 892—95. Er besteht aus rundlichen sitzenden Kapseln von Art der Pfefferkörner, die normal vier an der Zahl gewesen zu sein scheinen, am

Ende eines Pedunculus befestigt; aber nur eine oder zwei sind gewöhnlich vollständig entwickelt. Die äusserlich rothbraunen Kapseln sind mit zahllosen hervorstehenden Höckern besetzt, die eine scharfe Flüssigkeit einschliessen, welcher der Pfeffer seinen stechenden Geschmack verdankt. Die Saamen sind schwarz, glänzend und frei von Schärfe; wegen Aufspringens der Kapseln fehlten sie in dem untersuchten Exemplar. Der Geschmack des japanischen Pfeffers ist gewürzhaft und angenehm mit einer Schärfe, nicht unähnlich der von *Radix pyrethri.* Sein Geruch ist beim Zerstossen merkwürdig duftend. Man wendet ihn in Japan und China als Gewürz an."

Wird der gepulverte Pfeffer so lange mit Weingeist digerirt, bis letzterer geschmacklos bleibt und nachher die grösste Menge des Weingeists abdestillirt, so scheiden sich aus dem Rest schwarz gefärbte Krystalle von beträchtlicher Grösse aus, die am zweckmässigsten durch kaltes Ammoniak von der färbenden Materie befreit werden. Man erhält sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aetherweingeist leicht von 1 Zoll Länge und vollkommen farblos. Die Krystalle gehören nach einer Messung des Prof. W. H. Miller zum schiefen rhombischen System.

Das Xanthoxylin ist ganz unlöslich in kaltem und heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Die Lösungen reagiren neutral und scheinen weder basische noch saure Eigenschaften zu besitzen. Die Krystalle schmelzen bei 80° C., ihr Geschmack ist gewürzhaft und harzig, wie die des Elemi oder Weihrauch. Der Gehalt an Xanthoxylin im japanischen Pfeffer ist sehr beträchtlich.

Bei 100° getrocknet bestand es in 100 Th. aus:

C	61,09	61,09
H	6,45	6,8

Später fand ich, dass das Xanthoxylin auch eine geringe Quantität Stickstoff enthält, die ich jedoch aus Mangel an Material nicht bestimmen konnte. Indessen hoffe ich beträchtliche Mengen des Pfeffers bald zu erhalten und werde dann die Analysen vervollständigen.

Obwohl das Xanthoxylin Stickstoff enthält, besitzt es doch keine basischen Eigenschaften, sondern ähnelt im Allgemeinen den sogenannten Stearoptenen.

LXXVII.
Ueber die Darstellung der wasserfreien organischen Säuren.

Von
Dr. G. Wunder,
Assistenten am I. Universitätslaboratorium zu Leipzig.

Bekanntlich erhält man nach Gerhardt's Entdeckung die wasserfreien einbasischen Säuren, indem man die entsprechenden Natronsalze mit Phosphoroxychlorür behandelt. Die Darstellung des Phosphoroxychlorürs ist zwar durch die später von Gerhardt angegebene Methode, nach welcher man dasselbe durch Destillation des Phosphorchlorids mit vollkommen getrockneter Oxalsäure erhält, wesentlich erleichtert, allein sie gehört doch immer zu den sehr misslichen Operationen, da der Oxalsäure das Krystallwasser schwer vollkommen entzogen werden kann, und man bei der Destillation derselben mit Phosphorchlorid immer einer grossen Menge von Dämpfen ausgesetzt ist, welche die Augen und die Respirationswerkzeuge sehr heftig afficiren. Ich habe daher versucht, auf andere Weise als mit Hülfe des Phosphoroxychlorürs die einbasischen Säuren wasserfrei zu erhalten, und gefunden, dass die Darstellung auch durch unmittelbare Einwirkung des Phosphorchlorids PCl_5 auf die entsprechenden Natronsalze gelingt. Zunächst habe ich auf diese Weise wasserfreie Benzoësäure bereitet.

Phosphorchlorid wurde mit gut getrocknetem benzoësauren Natron im Verhältniss von 1 Aeq. zu 6 Aeq. in einem Kolben zusammengeschüttelt; das Gemisch erhitzte sich sehr stark und schmolz, ohne dass äussere Wärme

angewendet wurde, zu einer syrupsdicken Flüssigkeit. Dieselbe wurde im Sandbade noch einige Zeit bis ungefähr 130° erhitzt; die beim Erkalten erstarrte Masse wurde mit kaltem Wasser behandelt, der Rückstand in kochendem Alkohol gelöst; die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle besassen alle von Gerhardt angegeben Eigenschaften der wasserfreien Benzoësäure. Die alkoholische Lösung derselben reagirte vollkommen neutral. Beim Erhitzen mit Wasser schmolzen sie unter demselben und machten es nach längerem Kochen sauer.

Der vollständigen Sicherheit wegen wurde noch eine Elementaranalyse ausgeführt.

0,4237 Grm. trockner Substanz gaben 1,1552 Kohlensäure und 0,1785 Wasser.

Dem entsprechen:

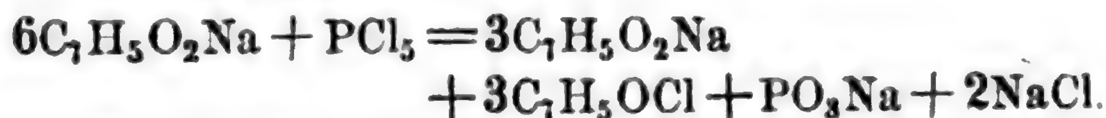
		Berechnet.
C	74,35	74,34
H	4,68	4,42
O	20,97	21,24
	100,00	100,00

nach der Formel: $C_{14}H_{10}O_3$.

Der Vorgang bei dieser Bildungsweise ist offenbar ganz analog demjenigen, welcher bei Bereitung mittelst Phosphoroxychlorür stattfindet; es sind zwei Phasen der Reaction zu unterscheiden; in der ersten wird die Hälfte des benzoësauren Natrons in Benzoylchlorür verwandelt, welches in der zweiten Phase auf den noch unzersetzten Theil des benzoësauren Natrons reagirt.

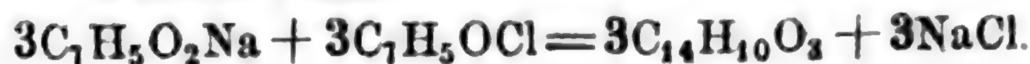
Der Vorgang scheint durch folgende Gleichungen ausgedrückt zu sein.

Erste Phase:



$$6C_7H_5O_2Na + PCl_5 = 3C_7H_5O_2Na + 3C_7H_5OCl + PO_3Na + 2NaCl.$$

Zweite Phase:



$$3C_7H_5O_2Na + 3C_7H_5OCl = 3C_{14}H_{10}O_3 + 3NaCl.$$

LXXVIII.
Ueber active Modificationen des Sauerstoffs und des Wasserstoffs.

Von
G. Osann.

In einem früheren Aufsatz (dies. Journ. LVIII, 385) habe ich gezeigt, dass Wasserstoffgas, welches bei einer galvanischen Zersetzung des Wassers in den Poren von fein zertheiltem Platin oder Kohle aufgenommen worden ist, die Eigenschaft besitzt, Silber aus einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu fällen. Da der Wasserstoff als Gas diese Eigenschaft nicht besitzt, so tritt er thatsächlich in einen andern Zustand über. Man könnte diese beiden Znstände wohl am besten dadurch bezeichnen, dass man den gewöhnlichen den passiven, den in Rede stehenden den activen nennt. Es war mir nun darum zu thun, den Sauerstoff in einen gleichen Zustand zu versetzen.

Es wurden aus Bunsen'schen Kohlenelementen zwei längliche viereckige Stücke geschnitten, $3\frac{1}{2}''$ lang und $\frac{1}{2}''$ breit. Die nächste Aufgabe war jetzt, sie von dem darin enthaltenen Eisen und Schwefel zu befreien. Sie wurden daher zuerst mit Salpeter-Salzsäure gekocht, hierauf ausgewaschen und getrocknet. Nach diesem wurden sie in Glasröhren gebracht und darin mittelst einer Lampe von doppeltem Zug erhitzt. Es hatte dies den Zweck, den darin enthaltenen Schwefel zu verflüchtigen. Diese Operationen wurden so oft wiederholt, bis die Säure kein Eisen mehr auszog, und beim Erhitzen kein Schwefel sich mehr verflüchtigte. Sie wurden nun durch Auswaschen von aller Säure befreit und mittelst Ofenwärme getrocknet. Nachdem sie trocken waren, wurden an ihren schmäleren Endflächen zwei Löcher eingebohrt, welche dazu dienen sollten, die Leitungsdrähte des Elektrometers aufzunehmen. Ich bediene mich als solchen einer kleinen Grove'schen Säule, wie ich sie in meinen Erfahrungen im Gebiete des Gal-

vanismus, Erlangen 1853 bei Enke, S. 48, beschrieben habe. Als elektrolytische Flüssigkeit wurde eine Mischung von 200 R.-Th. Wasser und 5 R.-Th. Schwefelsäure angewendet. Nachdem die Kohlenstücke in die Flüssigkeit gebracht worden waren, wurde die Säule durch sie geschlossen. Man beobachtet bei der Schliessung der Säule die bemerkenswerthe Erscheinung, dass der Sauerstoff am positiven Pol sich eher entwickelt, als der Wasserstoff am negativen. Bei der ersten Auffassung dieser Erscheinung scheint es, es müsse gerade das umgekehrte Verhalten eintreten; denn da die Kohle ein beträchtliches Absorptionsvermögen für den Sauerstoff hat, aber nur ein ganz geringes für den Wasserstoff und zu jeder Wirkung eine gewisse Zeit erforderlich ist, so sollte angenommen werden können, dass die Absorption des Wasserstoffs längst beendet sei, während die des Sauerstoffs noch in Gang sich befände. Bei näherer Betrachtung stellte sich jedoch heraus, dass hier noch ein anderes Vermögen in Betracht gezogen werden müsse. Dies ist das Diffusionsvermögen der beiden Gase. Bekanntlich hat das Wasserstoffgas ein ohngefähr 3 Mal so grosses Diffusionsvermögen, als das Sauerstoffgas. Es wird daher das Wasserstoffgas in viel feinere Poren eindringen können, als das Sauerstoffgas. Und da hierzu ebenfalls Zeit erforderlich ist, so begreift man, wie das Eindringen des Wasserstoffgases in die Poren der Kohle noch nicht beendet ist, während das des Sauerstoffgases bereits seine Grenze erreicht hat. Es wurde nun folgender Versuch angestellt.

Die oben erwähnte Säule war mit folgenden Flüssigkeiten angefüllt. Die äussere in den Zinkzellen befindliche Flüssigkeit war eine Mischung von 200 R.-Th. Wasser und 5 R.-Th. Schwefelsäure und 4 R.-Th. Salpetersäure, die innere in den Gypscylindern befindliche war käufliche Salpetersäure. Als die Säule durch die Kohlenstücke, in oben erwähnter Flüssigkeit enthalten, geschlossen wurde, entwickelte sich sogleich Sauerstoffgas, hingegen dauerte es $2^1/_2$ Minute, bis an der negativen Kohle Wasserstoffgas auftrat. Nach Verlauf von 5 Minuten wurden beide Kohlenstücke herausgenommen. Die hydrogenirte Kohle wurde

in eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gebracht, die oxygenirte in eine Lösung von Stärkekleister, versetzt mit Jodkalium. Zu dieser Mischung nehme ich 32 Gran Stärke, befeuchte sie mit 32 Gran Wasser und reibe sie damit zusammen. Hierauf werden 2 Unzen Wasser, dem 1 Gran Jodkalium zugesetzt ist, zum Kochen gebracht und diese zu Obigem gesetzt und das Ganze nochmals aufgekocht. Beim Erkalten gesteht die Mischung. Hiervon wird in ein Gläschen gebracht und dem Volumen nach eine gleiche Menge Wasser zugegossen. Dies ist die Mischung, welche angewendet wurde. Ohngefähr nach Verlauf von einer Minute, nachdem die beiden Kohlenstücke in die Flüssigkeiten gebracht worden sind, beginnt die Reaction. An der hydrogenirten Kohle sieht man Silber sich niederschlagen und die Jodkaliumflüssigkeit wird violett, zuletzt ganz schwarz. Ich habe gefunden, dass eine Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd sich zu diesem Versuch besser eignet, als die von salpetersaurem. Die Menge des ausgeschiedenen Silbers betrug 0,1122 Grm., wobei das Silber nicht gerechnet ist, was sich in die Poren gezogen hatte. Da man diesen Versuch in einem Zeitraum von 8 Minuten beenden kann, so eignet er sich sehr gut, um in Vorlesungen die beiden veränderten Zustände des Sauerstoffs und Wasserstoffs zu zeigen.

Ich will diesen Aufsatz mit folgender Bemerkung schliessen. Man könnte vielleicht folgende Einwendung gegen die hier aufgestellte Ansicht machen, dass die beiden Körper hier in dem Zustand eigener Modificationen sich befänden. Man könnte sagen, die beiden Gase bilden mit den Kohlenstücken und den leitenden Flüssigkeiten galvanische Ketten, deren Wirkung bei dem einen Versuch eine Ausscheidung von Silber, bei dem anderen eine Zerlegung des Jodkaliums zur Folge hat. Um hierüber ins Reine zu kommen, wurde folgender Versuch angestellt. In eine am einen Ende geschlossene Glasröhre wurde ein Kohlenstück gethan und der freie Raum mit einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd gefüllt. Hierauf wurde die Röhre mit ihrem offenen Ende unter derselben Flüssigkeit umgekehrt. Es wurde jetzt Wasserstoffgas ein-

geleitet und die Röhre halb damit gefüllt. Weder anfänglich noch nach Verlauf von mehreren Tagen konnte eine Ausscheidung von Silber an der Kohle wahrgenommen werden. Auf gleiche Weise wurde mit einer Auflösung von Jodkaliumstärke und Kohle verfahren. Nur dass in diese Glasröhre Sauerstoffgas eingeleitet wurde. Hier bildeten sich gleich anfänglich einige kleine Streifen an der Oberfläche der Kohle, die jedoch stets nach mehreren Tagen nicht zugenommen hatten. Wurde eine Glasröhre mit dieser Jodkaliumstärkelösung gefüllt und hierauf Sauerstoffgas eingeleitet, so fand weder anfänglich noch nach mehreren Tagen eine Färbung statt. Diese Versuche widerlegen meine oben aufgestellte Ansicht nicht, sondern sind nur günstig dafür; denn dass im zweiten Versuch sich blaue Streifen zeigten, lässt sich sehr wohl aus der grossen Absorptionsfähigkeit der Kohle für das Sauerstoffgas erklären, in Folge welcher das in die Poren eingedrungene Sauerstoffgas die besagte Modification erlangen musste.

Würzburg, den 31. März 1854.

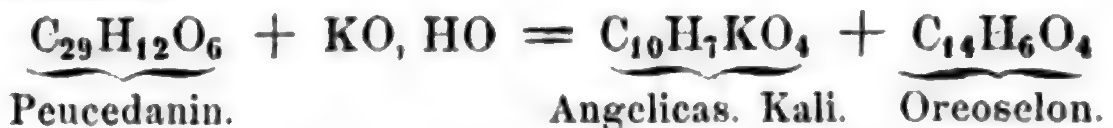
LXXIX.
Notizen.

1) *Ueber Peucedanin und Imperatorin, Moringerbsäure u. s. w.*

(Aus einem Briefe des Prof. Dr. Wagner in Nürnberg an Erdmann.)

Aus meiner Untersuchung der chemischen Bestandtheile einiger Umbelliferen kann ich Ihnen bis jetzt folgende Thatsachen mittheilen. *Das Peucedanin ist identisch mit dem Imperatorin.* Hofrath Wackenroder hatte die Güte, mir eine Quantität Imperatorin, sowohl von ihm selbst, als auch von dem Entdecker Osann dargestellt, zukommen zu lassen. Das von mir angewendete Peucedanin rührte zum Theil von der in Ihrem Laboratorium von Dr. Bothe dargestellten Quantität her; den zweiten

Theil hatte ich jedoch mit aus verschiedenen Quellen bezogener Peucedanumwurzel selbst dargestellt. Die Identität des Peucedanins mit dem Imperatorin habe ich nachgewiesen durch völlige Uebereinstimmung der physikalischen Eigenschaften, durch Uebereinstimmung der chemischen Zusammensetzung und durch Uebereinstimmung der Zersetzungsprodukte. Beim Verseifen mit weingeistiger Kalilösung geben nämlich beide Körper *angelicasaures Kali und Oreoselon.*



$$\underbrace{C_{29}H_{12}O_6}_{\text{Peucedanin.}} + KO, HO = \underbrace{C_{10}H_7KO_4}_{\text{Angelicas. Kali.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Oreoselon.}}$$

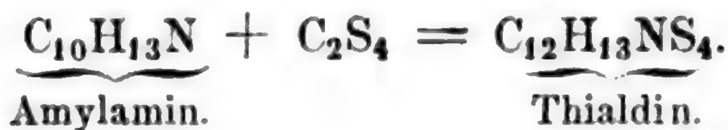
Die Angelicasäure scheint ein Bestandtheil vieler Umbelliferen zu sein; ich fand sie ausser bei der Verseifung des Peucedanins und Imperatorins (oder vortheilhafter der weingeistigen Extracte der Wurzeln), auch im Levisticum. Mir scheint es, als ob die von Winckler und Schnedermann bei der Spaltung des Athamantins erhaltene Valeriansäure nur flüssige, unreine Angelicasäure sei. In dem weingeistigen Extract der Imperatoria findet sich eine stickstoffhaltige Substanz, die beim Behandeln mit Kali eine flüchtige Base giebt, welche *Coniin* zu sein scheint. In einigen Wochen hoffe ich Ihnen das Nähere mittheilen zu können.

Meine Moringerbsäure hat mir in den letzten Monaten viel zu schaffen gemacht. Herr Strecker giebt in seiner organischen Chemie (**1853** p. **294**) an, dass die Moringerbsäure sich in Morin und Zucker spalte nach folgender Gleichung:

$$3C_{18}H_8O_{10} + 6HO = 3C_{14}H_6O_8 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Eine solche Spaltung zu effectuiren, ist mir nun trotz aller Mühe nicht gelungen. Allerdings konnte ich, nachdem ich die Substanz tagelang mit verdünnter Schwefelsäure gekocht hatte, kleine Mengen von Zucker nachweisen; aber welche stickstofffreie complicirt zusammengesetzte organische Substanz gäbe nicht endlich als Produkt Zucker, wenn man sie wochenlang mit Schwefelsäure quält? Herr Gerhardt lässt jetzt auf meine Bitte in seinem Laboratorium meine Versuche wiederholen.

Wie ich aus den letzten Nummern der *Compt. rend.* (20. Mai 1854 p. 556) erfuhr, ist es Dr. Gössmann in Göttingen gelungen, das Thialdin $C_{12}H_{13}NS_4$ in Leucin $C_{12}H_{13}NO_4$ überzuführen. Hierbei erinnere ich mich eines im Jahre 1851 in Ihrem Laboratorium angestellten Versuches, nach welchem Amylamin mit Schwefelkohlenstoff zusammengebracht, einen krystallinischen Körper giebt. Die so geringen Mengen von Amylamin, das ich beim Behandeln von weissem Präcipitat mit Amylmercaptan erhalten habe, verhinderten mich, meine Versuche fortzusetzen. Es ist mir aber sehr wahrscheinlich, dass der fragliche Körper Thialdin war:



$$\underbrace{C_{10}H_{13}N}_{\text{Amylamin.}} + C_2S_4 = \underbrace{C_{12}H_{13}NS_4}_{\text{Thialdin.}}$$

Ist dem so, so hat man die Mittel, bei Anwendung von Methylamin, Aethylamin u. s. w., die mit dem Thialdin homologen Verbindungen $C_4H_5NS_4$ und $C_6H_7NS_4$ darzustellen, und aus diesen Körpern durch Behandeln mit Silberoxyd Glycocoll $C_4H_5NO_4$ und Alanin $C_6H_7NO_4$ zu erhalten.

---

2) *Indigpurpur*

(Purpurschwefelsäure, Phönicinschwefelsäure) lässt sich nach **Edward Haeffely** (Chem. Gaz. Febr. 1854. No. 272. p. 79.) sehr gut auf wollenen und Seidenzeugen befestigen und theilt diesen eine blaue Farbe mit, welche durch Waschen mit alkalischem Wasser eine purpurne Schattirung annimmt, welche denen mit Campecheholz oder Persio hervorgebrachten sehr ähnlich ist. Das Färben geschieht am besten in einem Bad, welches durch Salzsäure etwas angesäuert ist. Auf Baumwolle lässt sich die Farbe nicht befestigen.

Ob beim Kochen die Purpurschwefelsäure sich zersetzt in freie Schwefelsäure und Indigoblau, konnte der Verf. nicht feststellen; er glaubt, die Farbe sei eine Modification des Indigoblaus oder der Purpurschwefelsäure selbst.

Der getrocknete Indigopurpur ist nicht, wie häufig angegeben wird, blau sondern intensivroth, giebt aber auf

Zeugen befestigt eine blaue Farbe, wenn nicht mit Seife oder alkalischem Wasser nachgewaschen wird. So verhält sich der reine Indigo nicht, dieser wird nie durch die letztgenannte Behandlung purpurschattirt.

Der Vf. bereitete seinen Indigpurpur so, dass er die schwefelsaure Indiglösung kurz nach ihrer Darstellung in eine grosse Menge Wasser goss und den rothen Niederschlag mit Wasser auswusch.

---

3) *Legirung zu Walzen.*

Eine Legirung die zu Walzen in Fabriken Anwendung findet besteht nach Fr. J. Reindel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 225.) aus

Sn	15,78
Cu	5,61
Zn	78,24
	99,63

---

4) *Aldehyd unter den Destillationsprodukten des Zuckers.*

Die frühere Muthmassung von der Anwesenheit des Aldehyds in den Destillationsprodukten des Zuckers (siehe d. Journ. Bd. LX, pag. 65.) hat C. Völckel durch neue Versuche (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 303.) ausser Zweifel gesetzt, indem er das bei der Destillation des ersten sauren Produkts bei 30° Uebergegangene mit etwas kohlensaurem Natron behandelte und über Chlorcalcium rectificirte. Das schwach gelbe Destillat, mit wasserfreiem Ammoniak gesättigt, setzt farblose Krystalle mit allen Eigenschaften des Aldehyd-Ammoniaks ab.

Sicher ist auch der Aldehyd in den Destillationsprodukten des Holzes vorhanden, und die Ursache, warum über Kalk destillirter Holzgeist sich wieder braun färbt, wenn Aetzkali darin gelöst wird.

Mit der Bildung des Aldehyds scheint dem Vf. die Entstehung der Ameisensäure bei der Destillation des Zuckers in nahem Zusammenhange zu stehen, denn 1 Aeq.

Aldehyd $C_4H_4O_2$ + 1 Aeq. Ameisensäure, $C_2H_2O_4$ sind = $C_6H_6O_6$.

Nachträglich hat der Vf. auch von den flüchtigen Oelen, denjenigen Antheil, der zwischen 80—100° C. siedet, analysirt und fand in 100 Th.:

C 62,72
H 9,69
O 27,59

Die ganze Menge dieser ölartigen Flüssigkeit welche aus den Destillationsprodukten von 8 Pfund Zucker erhalten wurde, betrug nicht mehr als 2—3 Grm. Sie ist leichter als Wasser und in demselben beim Erwärmen ziemlich leicht mit gelber Farbe löslich. Dieselbe Flüssigkeit findet sich auch in den Destillationsprodukten des Holzes und ist nebst den Furfurolen die Ursache der gelben Farbe des rohen Holzgeistes.

---

5) *Ueber den Mimetesit (Kampylit) von Caldbeck-Fell in Cumberland.*

Von C. Rammelsberg.

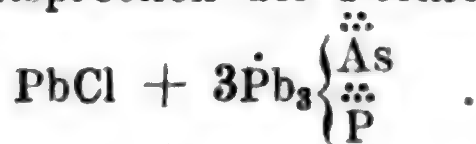
(Pogg. Ann. XCI. 1854. No. 2. p. 316.)

Eine Abänderung des Mimetesits in wachsgelben gekrümmten Prismen kommt mit Psilomelan in Cumberland vor. Das Mineral zeigt vor dem Löthrohr dasselbe Verhalten wie andere Mimetesite, aber zugleich ein wenig Chromreaction. Spec. Gew. = 7,218. In verdünnter Salpetersäure völlig aber schwer auflöslich.

Die Analyse ergab im Mittel aus 4 Versuchen:

		Sauerstoff	
Cl	2,41		
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$	18,47	6,41	8,28
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	3,34	1,87	
$\dot{Pb}$	76,47	4,94	5,08
$\dot{Ca}$	0,50	0,14	
	101,09		

Diese Zahlen entsprechen der Formel



$$PbCl + 3\dot{P}b_3\left\{\begin{matrix}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}\\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\end{matrix}\right. .$$

6) *Parophit*

hat T. J. Hunt (Sillim. Amer. Journ. Jan. 1854. Vol. XVII, No. 49. p. 127.) ein Gestein genannt, welches dem Dysyntribit von Shepard und dem Rensselärit von Emmons verwandt ist. Der Name spielt auf die Aehnlichkeit mit dem Serpentin an, obwohl sein Charakter nicht der eines Magnesiaminerals ist. Es findet sich unvollkommen schieferig sowohl wie massig und ist bisweilen ein völliger Schiefer; selten ist es traubig mit Anschein concentrischer Structur. Bruch körnig bis dicht. Spec. Gew. 2,7—2,784. Farbe blass-grünlich, gelblich-olivengrün, aschgrau, röthlich. Glanz wachsartig, halbdurchsichtig. Härte nicht über 2,5—3. Schneidet sich mit einem Messer wie massiver Talk. Zusammensetzung:

	a.	b.	c.	d.
$\dddot{\text{Si}}$	48,50	48,42	49,13	48,10
$\dddot{\text{Al}}$	27,50	27,60	27,80	28,70
$\dot{\text{Fe}}$	5,67	4,50	5,90	4,80
$\dot{\text{Ca}}$	1,30	2,80	3,80	2,10
$\dot{\text{Mg}}$	2,24	1,80	1,40	1,41
$\dot{\text{K}}$	5,30	5,02	—	4,49
$\dot{\text{Na}}$	1,91	2,78	—	1,53
$\dot{\text{H}}$	7,00	6,88	6,30	8,40
	99,42	99,80		99,53

a. schieferig, spec. Gew. = 2,705.
b. schieferig, spec. Gew. = 2,714.
c. traubig, spec. Gew. = 2,784.
d. Schiefer.

---

7) *Zusammensetzung der Quarzporphyre.*

Von Dr. von Tribolet.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 327.)

Mit Bezug auf Bunsen's Ansichten über die Zusammensetzung plutonischer Gesteine aus normaltrachytischen und normalpyroxenischen Gesteinen hat der Verf. eine Anzahl Porphyre untersucht und gefunden, dass sie, wenn sie

keine nochmalige Metamorphose erlitten, durchschnittlich normaltrachytisch sind.

Die Resultate der Analysen sind folgende auf wasserfreie Substanz berechnet:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Si	76,06	78,01	75,18	71,89	77,09	74,28	79,46
Fe						2,01	
Al						15,12	
Fe + Al	15,74	13,85	15,51	17,48	15,42		12,94
Ca	0,77	0,21	1,01	2,36	1,03	0,63	0,78
Mg	0,21	0,55	0,47	0,83	0,20	0,25	0,37
K	7,11	6,33	4,15	6,07	4,28	3,42	5,30
Na	1,11	1,04	3,56	1,39	1,94	1,33	1,15
K + Na	8,22	7.38	7,83	7.44	6,26		
H						3,00	

I. Macht einen grossen Theil des Thüringer Waldes aus, durchbricht den Gneis. Lavendelblau, sehr porös und zäh, mit eingewachsenen fleischrothen Feldspathkrystallen. Wird zu Mühlsteinen verarbeitet.

II. Durchbricht den Thonschiefer bei Bruchhausen in der Nähe von Brilon. Enthält eine Menge kleiner Quarz- und Feldspathkrystalle. Gleicht einem feinkörnigen Granit. Im Bruch mehr eben, nicht sehr schwer zersprengbar.

III. Von Zinnwald in Böhmen, gewöhnlich als granitischer Porphyr bezeichnet. Die Grundmasse ist durch ein dichtes Gemenge von Krystallen fleischrothen Feldspaths und rauchgrauen Quarzes ziemlich zurückgedrängt. Häufig eingesprengt eine chloritähnliche Substanz. Grundmasse braunroth. Gestein sehr hart und zähe, im Bruch ziemlich uneben.

IV. Von der Insel Arran im O. von Nordengland. Durchbricht einen rothen Sandstein von unbestimmtem Alter. Gelb mit vielen weissen Feldspathkrystallen und Quarz.

V. und VI. Aus dem Waldenburger Kohlendistricte in Schlesien, auf der halben Höhe des Sattelwaldes, am Contact des Prophyrs mit dem angrenzenden Conglomerat. V. ist unverändert, nur sparsame Feldspathkrystalle und fast keine Quarzaussonderungen enthaltend. Auch sonst keine Beimengungen. VI. augenscheinlich unverändert, von lichterer Farbe, geringerem Zusammenhang und erdig-

zersetztem Aussehen. Es gleicht äusserlich dem durch Fumarolenwirkung zersetzten Trachyt von Langarfjäll am grossen Geysir.

VII. In der Nähe von Dossenheim bei Heidelberg. In dem überwiegend vorhandenen Teig sind kleine Krystalle von Feldspath und Quarz eingebettet, begleitet von Carneol-, Chalcedon- und Quarz-Drusen. Gehört einem grossen Gebirgsstock von Gneis, Granit und Syenit an. Wechselt ausserordentlich nach den Localitäten: bei Ziegelhausen blutroth mit ausgezeichnet kugeligen Absonderungen, am Oelberg in Hornsteinporphyr übergehend, am Raubschlösschen herrschen Feldspathkrystalle vor, die theilweis zu Kaolin zersetzt sind. Auf dem Porphyr liegt bunter Sandstein, beide sind durch Tuff und schöne Conglomerate von einander getrennt.

---

8) *Analyse des Zinnkieses.*

Von J. W. Mallet.

(Sill. Amer. Journ. Vol. XVII. Jan. 1854. No. 49. p. 33.)

Der Verf. erhielt von einem Freunde aus England ein Mineral, welches im St. Michaels Berg (Cornwall) gefunden worden und sich als Zinnkies auswies, reiner als er sonst vorzukommen pflegt. Das Stück findet sich in Quarz, der augenscheinlich einer Ader im Granit entnommen ist. Das Gefüge scheint krystallinisch, wiewohl keine bestimmten Flächen beobachtet werden konnten. Farbe nicht stahlgrau, wie in dem Erz von Wheal Rock, sondern eisenschwarz, auf der Oberfläche hie und da schwach blau und roth angelaufen. Strich schwarz. Glanz halbmetallisch. Bruch uneben. Härte = 4. Spec. Gew. = 4,522. Vor dem Löthrohr auf Kohle giebt das Mineral schweflige Säure, Zinnoxyd und eine schwarze Kugel, die Kupfer und Zinn enthält.

Die Analyse, mittelst Chlor ausgeführt, gab folgende Resultate:

S	29,46	8.092
Sn	26,85	2,0
Cu	29,18	4,044
Fe	6,73	2,040
Zn	7,26	
Gangart	0,16	
	99,64	

Diese Zusammensetzung stimmt also mit Kudernatsch's Formel $\left.\begin{matrix}\dot{F}e_2\\ \dot{Z}n_2\end{matrix}\right\}\ddot{S}n + \dot{C}u_2\ddot{S}n$. Der bedeutende Zinkgehalt des Minerals, den auch Johnston in einem Mineral von derselben Localität fand (Rammelsb. Handwörterb. Supplem. I. p. 160), ist von Interesse, weil er Aufschluss über die Formeln giebt, denn man kann nicht wohl die Zusammensetzung des Zinnkieses durch $\dot{S}n_2\ddot{F}e + \dot{C}u_2\ddot{F}e$ ausdrücken, da Zink und Eisen in nahezu gleichen Atomgewichten auftreten, man also eine bisher nicht bekannte Schweflungsstufe des Zinks, ZnS_2, annehmen müsste. Demnach bleibt Kudernatsch's Formel die einzig wahrscheinliche.

Bemerkenswerth erscheint dem Verf. die Relation des Zinnkieses zum Fahlerz ($\dot{R}_4\dddot{S}b$), letzteres enthält 1 At. der Sulphobasen, die freilich im Fahlerz $\dddot{S}b$ ist; beide kommen in demselben Krystallsystem vor, und ähneln sich sehr in Härte, spec. Gew. und allgemeinen physikalischen Eigenschaften.

---

9) *Stickstoffbenzoyl aus Hippursäure.*

Unterwirft man nach Dr. Limpricht und von Uslar (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 133.) Hippursäure der trocknen Destillation, so schmilzt sie bei 130°, giebt bei 210° ein wenig Sublimat von Benzoësäure und geräth bei 240° ins Sieden. Dabei verflüchtigen sich schwach roth gefärbte Benzoësäure, Spuren von Blausäure und ein flüssiger Körper, welcher mit Wasser destillirt überging und über Kalk rectificirt bei 192° kochte, ganz wie Bittermandelöl roch und starkes Lichtbrechungsvermögen zeigte. Derselbe gab bei der Analyse in 100 Th.:

				Berechn. nach:	
C	81,07	81,15		C_{14}	81,58
H	4,93	4,96		H_5	4,85
N	—	—	12,42	N	13,57

Derselbe ist also Stickstoffbenzoyl, welches Fehling durch Destillation des benzoësauren Ammoniaks erhielt.

Wird bei der Destillation der Hippursäure 250° nicht überschritten, so bleibt ein schwarzer harzartiger Rückstand, der kalt spröde, in der Wärme weich ist, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung setzt sich beim Verdunsten eine braunrothe dicke Masse ab, und später gelb und roth gefärbte Benzoësäure.

Da das Stickstoffbenzoyl dem Bittermandelöl so ähnlich riecht, so wäre seine Darstellung aus der Hippursäure Behufs der Anwendung zu Parfümerieartikeln vielleicht nicht unvortheilhaft.

---

10) *Das Verhalten des Kreosots zu Kalk bei höherer Temperatur*

ist von C. Völckel (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 306.) untersucht worden.

Wird reines wasserfreies Kreosot mit frisch geglühtem Kalk vermischt, so findet keine Einwirkung statt. Beim Erwärmen destillirt nahe beim Kochpunkt des Kreosots unverändert ein grosser Theil des letztern über und später erhält man ein wenig ölartige gelbe Flüssigkeit, gegen Ende der Destillation brennbare Gase; in der Retorte bleibt ein schwarzer Rückstand. Das gelbe Destillat giebt bei Erwärmen im Wasserbade ein wenig farblose Flüssigkeit, die wie Aceton riecht; durch Kali von Kreosot befreit und mit Wasser destillirt giebt es eine schwach gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; von 0,976 spec. Gew. bei 20° C., welche bei 120° C. zu kochen beginnt. Zwischen 180° C. und 200° C. destillirt der Flüssigkeit grösster Antheil, schwach gelblich gefärbt, über. Jenseits 200° gehen nur noch wenige Tropfen

von fast gleichem spec. Gew. wie Wasser und dem Geruch des Kapnomor über.

Das zwischen 180—200° Ueberdestillirte wurde in zwei Hälften aufgefangen, zwischen 180—190° und 190—200°. Sie enthielten in 100 Th.:

	bei 180°—190°	bei 190°—200°.
C	77,72	79,16
H	8,49	8,60
O	13,79	12,24

Es sind dies augenscheinlich mehrere Zersetzungsprodukte des Kreosots, die viel Aehnlichkeit mit dem Reichenbach'schen Kapnomor haben; denn in concentrirter Essigsäure löst sich die Flüssigkeit leicht auf und in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe.

Dieselben Zersetzungsprodukte des Kreosots sind auch in den Destillationsprodukten des Holzes enthalten und zwar sowohl im leichten als auch im schweren Theeröl. Daher liefert das leichte Theeröl, wenn es nur mit Aetzkali gereinigt ist, bei der Analyse weniger Wasserstoff als einer Mischung von C_6H_5O mit C_6H_4 entsprechen würde.

Diese ölartigen Flüssigkeiten lösen sich mit dem Kreosot in Kalilauge und werden zum Theil durch Wasserzusatz wieder abgeschieden, aber vollständig erst durch längeres Kochen. Deshalb enthält das käufliche Kreosot mehr oder weniger dieser Zersetzungsprodukte und sein spec. Gew. ist geringer als 1,076.

Ein solches unreines Kreosot hat nach des Verf. Ansicht v. Gorup-Besanez (S. d. Journ. LX, 79.) untersucht.

---

11) *Das ätherische Oel von Osmitopsis asteriscoides*

hat E. von Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 214.) untersucht.

Einige Unzen dieses Oels waren aus der Kapstadt an Hrn. Th. Martius geschickt unter der Bezeichnung „ätherisches Oel von *Osmites Bellidiastrum*.“ Das beigefügte Exemplar der Pflanze, aus welcher das Oel genommen war, wies sich als *Osmitopsis asteriscoides* aus.

Das rohe Oel war dünnflüssig, gelblichgrün, von durchdringendem nicht angenehmen Geruch, an den des Kamphers und Cajeputöls zugleich erinnernd. Es schmeckte brennend, im Schlunde kratzend, war neutral und schied bei niedriger Temperatur kein Stearopten aus. Spec. Gew = 0,931 bei 13° R.

Wasser nahm den Geruch des Oels an und trübte sich. In Aether und Alkohol löste es sich in allen Verhältnissen. Schwefelsäure bräunte es, Salpetersäure zersetzte es in der Wärme und verdickte es, Kalium oxydirte sich darin langsam. Jod löste sich.

Mit ammoniakalischer Silberlösung reducirte sich erst nach längerem Kochen Silber. Mit zweifach schwefligsauren Salzen des Ammoniaks und Natrons konnten keine krystallisirten Verbindungen erhalten werden.

Das rohe Oel begann bei 130° C. zu sieden, im Beginn destillirte eine milchige Flüssigkeit über, das Thermometer stieg und erst bei 176° C. kochte die Flüssigkeit regelmässig, zwischen 178—188° C. ging $^2/_3$ des Oels über, bis 206° C. ein gelblich gefärbtes Oel und bei 208° sublimirte Kampher.

Das Destillat zwischen 178—188° war farblos, von 0,921 spec. Gew., hatte einen feineren Geruch als das rohe Oel und ging bei der Rectification grösstentheils bei 178° C. über. Der Siedpunkt stieg noch bis 182° und das zwischen 178—182° Uebergegangene, 24 Stunden über Chlorcalcium getrocknet, war in 100 Th. folgendermaassen zusammengesetzt:

		Berechnet nach	
C	77,36	77,92	C_{20}
H	11,53	11,69	H_{18}
O	11,11	10,39	O_2

Dieses Oel ist also dem Borneokampfer, Cajeputöl u. s. w. isomer. Ein Kohlenwasserstoff daraus konnte vermittelst Destillation mit alkoholischer Kalilösung nicht dargestellt werden. In allen seinen Eigenschaften ähnelte es am meisten dem Cajeputöl.

Die Pflanze, aus der man es gewinnt, wächst auf dem Tafelberg (bei der Kapstadt) in grosser Menge, gehört zur

Familie der *Compositae* (*Senecionideae*) und wird wegen ihrer antispasmodischen, tonischen und auflösenden Eigenschaften als kräftiges Heilmittel angewendet.

---

12) *Ueber das Wurmsamenöl*

sind von Vöckel (Ann. der Chem. u. Pharm. LXXXVII, 312.) Untersuchungen angestellt worden.

Das rohe Oel war aus der Fabrik von Engelmann und Böhringer in Stuttgart, dickflüssig und stark gefärbt. Bei der Rectification mit Wasser ging es gelb gefärbt über und liess sich auch durch Kali und erneute Destillation nicht farblos erhalten.

Das über Chlorcalcium entwässerte Oel fängt an bei 170° C. zu kochen und destillirt zur Hälfte bis 180° C. über. Dann steigt der Siedepunkt bis 220° C., indem das Oel sich immer mehr färbt und endlich bleibt ein dickflüssiges stark gefärbtes Oel in der Retorte zurück.

Durch wiederholte Destillation des zuerst Uebergegangenen kann man es dahin bringen, dass der grösste Theil zwischen 175—180° C. übergeht, welcher ein Paar Male über Aetzkali rectificirt farblos wird und constant bei 174—175° C. bei 0,712 M. Barometerstand siedet. Bei der Behandlung mit Aetzkali leidet dieser Theil des Oels keine Veränderung, nur der andere wird verharzt.

Die Analyse des bei 174—175° C. kochenden Oels ergab in 100 Th. folgende Zusammensetzung:

				Berechnet nach Atomen.		
C	79,90	79,74	79,87	C	12	80,00
H	11,32	11,30	11,32	H	10	11,11
O	8,78	8,96	8,81	O	1	8,89

Das so gereinigte Oel färbt sich an der Luft nicht, riecht feiner als das Oel, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, brennt mit russender Flamme. Spec. Gew. 0,919 bei 20° C. Es löst sich unter starker Färbung und Erwärmung in Schwefelsäure, von Salpetersäure wird es in Oxalsäure und eine gelbe harzige Sub-

stanz zersetzt. Es verbindet sich mit Chlorwasserstoffgas zu sehr leicht zerfliesslichen Krystallen.

Das dickflüssige gelbe Oel, welches sich nicht leicht im reinen Zustande erhalten lässt, muss ärmer an Kohlenstoff und Wasserstoff sein, wie sich aus den frühern Analysen (S. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVIII, 110.), mit den oben angeführten verglichen, ergiebt.

Aus einer Apotheke bekam der Verf. ein mit dem Geruch des Wurmsamenöls behaftetes Oel, welches bei 150° C. zu kochen begann und an der Luft bald ganz in Krystalle überging. Diese sind farblose Prismen, die bei 210—220° C. unverändert überdestilliren. Sie zeigten die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O$, also die des Menthenkampfers.

Wahrscheinlich war jenes Wurmsamenöl mit Pfeffermünzöl versetzt.

Literatur.

Traité de chimie organique, par Charles Gerhardt. 5. Livraison. Paris chez Firmin Didot etc.

Theoretische, praktische und analytische Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Von Dr. Sheridan Muspratt. Ausgabe für Deutschland. Unter specieller Mitwirkung des Verf. etc. von F. Stohmann, Assistent am chem. Laborator. des Prof. Graham. Mit gegen 1000 Holzschnitten. Erste Lieferung. Braunschweig. C. A. Schwetschke und Sohn. 1854. 4. 64 S. (Ein Wörterbuch. Die erste Lieferung enthält d. Artikel: Acetylsäure.)

Berichtigungen.

Bd. LX, p. 474, Z. 4 u. 5 v. u. statt: abnehmen lies: sich verhalten.
„ „ p. 476, Z. 9 v. o. statt: sichtlich lies: seitlich.
„ LXI, p. 150, Z. 18—19 ist statt: sehr schwach geglüht, zu setzen: stark erhitzt. (Es wurde nämlich das phosphorsaure Eisenoxyd nur einer starken Rösthitze ausgesetzt, bei der es nicht zum Glühen kam.)
„ „ p. 153, Vers. 5, ist nach: „kein Knoten," das Comma zu streichen.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1854.

ZWEITER BAND.

LEIPZIG 1854.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

GUSTAV WERTHER.

PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

ZWEI UND SECHZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

BRUSH, CHANCEL, EBERMAYER, GERHARDT, GRIMM, NEUBAUER, STÄDELER, R. WAGNER.

LEIPZIG 1854.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des zwei und sechzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes und achtes Heft.

I.

Auffindung von Quecksilber in der Lüneburgischen Diluvial-Formation.

Grosses Aufsehen machte mit Recht vor zehn Jahren die Nachricht von dem Vorkommen von Quecksilber in der Diluvial-Formation zu beiden Seiten des Tajo in der Gegend von Lissabon, wo man es schon vor langer Zeit aufgefunden, die Gewinnung aber aufgegeben hatte, weil sie die Betriebskosten nicht deckte. Ein zweites höchst merkwürdiges Beispiel von dem Vorkommen des Quecksilbers in einem Diluvial-Gebilde liefert eine neuerlich in der Gegend von *Lüneburg* gemachte Entdeckung, über welche J. Fr. L. Hausmann in den Studien des Gött. Vereins bergmänn. Freunde nähere Nachrichten gegeben hat, denen wir Folgendes entnehmen:

Die Hauptmasse des norddeutschen Diluvial-Gebildes besteht aus *Sand*, der in verschiedenen Abänderungen, bald als gröberer, oft mit Theilen von Thon gemengter, nicht selten von Eisenoxydhydrat durchdrungener *Triebsand*, bald als feinerer und reinerer *Flugsand* erscheint, worin die mannichfaltigsten Gerölle und Geschiebe nordischer Gebirgsarten von der abweichendsten Grösse, zugleich mit Geröllen von Feuerstein, vorkommen, welcher letztere ohne Zweifel von zerstörten Kreideflötzen der Ostseegegenden herrührt. Als untergeordnete Massen von geringerer Ausdehnung und sehr verschiedener Mächtigkeit finden sich bald hier, bald dort:

1. *Thon*, als Töpferthon oder Letten, zuweilen mergelig, von verschiedenen gelblichen, bräunlichen und besonders grauen oder auch schwärzlichen Farben.

2. *Lehm;* gewöhnlich durch Eisenoxydhydrat gelblich oder bräunlich gefärbt.

3. *Lehmmergel:* ein inniges Gemenge von Lehm mit kohlensaurer Kalkerde in den verschiedensten quantitativen Verhältnissen. Der Kalk ist nicht selten sichtbar und stellt sich dann als zermalmte Kreide dar, die auch zuweilen noch unverändert in kleineren und grösseren Brocken darin angetroffen wird, welches den Beweis liefert, dass zerstörte Kreideflötze zum Theil das Material zur Bildung des Lehmmergels dargeboten haben.

Diese untergeordneten Massen finden sich theils von einander getrennt, theils mit einander; und wo das Letztere der Fall ist, pflegen sie allmählich in einander überzugehen: aus dem Thon wird durch Beimengung von mehrerem Sande, Lehm; aus dem Lehm durch Aufnahme von Kalktheilen, Lehmmergel. Gewöhnlich nimmt aber der Thon die tiefsten Lagen ein, wogegen Lehm und Lehmmergel oft in höheren Lagen, zuweilen nicht tief unter der Oberfläche vorkommen. In diesen verschiedenen Massen finden sich nicht selten dieselben Gerölle, welche in der Hauptmasse des Sandes angetroffen werden. Auch kommt hin und wieder *Börnstein* darin vor.

Der Hofbesitzer Lorenzen in Sülbeck, einem im Amte Lüne, etwa zwei Stunden östlich von Lüneburg gelegenen Dorfe, ging darauf aus, Mergel zu suchen, und fand solchen auf seinem Feldbesitze in der Nähe des Dorfes. Die darauf von ihm eröffnete Grube ist seit etwa zwei Jahren im Betriebe. In diesem Winter machte die Oertlichkeit es erforderlich, eine neue Einfahrt vorzurichten. Bei dieser Arbeit stiess man durch einen glücklichen Zufall auf eine sandige Lehmschicht, welche zum Erstaunen der Arbeiter mit regulinischem Quecksilber in grösseren und kleineren Tropfen in solcher Reichhaltigkeit gemengt war, dass es dem Besitzer gelang, aus einem kleinen Sack voll jener Masse $^3/_4$ Pfund reines Quecksilber durch höchst unvollständiges Waschen zu gewinnen. Am 3. Februar 1854 gelangten Kunde und Proben dieses merkwürdigen Fundes nach Lüneburg. Ein Stück, welches dem Herrn Salin-Inspector Behne zugestellt wurde, war ein sandiger, mit

einer Menge kleiner Quecksilberkügelchen gemengter Letten. Bei genauerer Untersuchung zeigte die Probe ausser dem metallischen Quecksilber auch zarte krystallinische Massen welche sich als *Hornquecksilber* (*Chlorquecksilber*) erwiesen. Herr Salin-Inspector Behne begab sich am folgenden Tage an Ort und Stelle, und fand das Lager, so wie es unten beschrieben werden wird. Später nahm der Herr Landdrost von Torney, in Begleitung des Salin-Inspectors Behne, Schuldirectors Volger, Doctors Dempwolf aus Lüneburg, und des Berg-Commissairs Hildebrandt aus Hannover eine Besichtigung der Localität vor.

Die Mergelgrube liegt nordwestlich vom Dorfe Sülbeck, etwa 500 Schritte von diesem entfernt, und beschreibt mit Sülbeck und dem Dorfe Boltersen beinahe ein gleichseitiges Dreieck. Die Quecksilber führende Schicht wird in einer Tiefe von 5 bis 6 Fuss getroffen, ist von einer gelblichen Sandschicht überlagert und erstreckt sich quer durch die Einfahrt der Grube. Sie bildet eine stark sandige Lehmschicht, ohne wesentlichen Kalkgehalt, von etwa 2 bis 3 Fuss Mächtigkeit. Nach der Tiefe geht sie in reinen, plastischen Thon über, wobei sich der Quecksilbergehalt vollständig verliert. Die Begränzung nach der Länge der Einfahrt ist ziemlich ermittelt, indem sich eine Breite von etwa 5 bis 6 Fuss herausstellt; ihre anscheinend grössere Ausdehnung nach Norden und Süden ist dagegen noch unbekannt; jedoch soll bei Aushebung einer neuen Einfahrt, eine Ruthe südlich von der alten, sich neuerdings Quecksilber gezeigt haben.

Das Quecksilber erscheint in Kügelchen bis zur Grösse einer Erbse, und bei senkrechter Abstechung einer reichhaltigen Stelle mittelst eines Spatens, perlt dasselbe nicht selten in starken Tropfen aus der Wandung hervor. Sehr häufig sind die das Quecksilber umschliessenden sandigen Thonmassen von krystallinischem Hornquecksilber, welches ganze Verästelungen bildet, bekleidet.

Ausser einer Menge kleiner und grosser Geröllstücke, welche bei den feldspathreichen Graniten eine vorgeschrittene Zersetzung zeigen, so dass diese morsch und zerreiblich geworden sind, enthält das Lager mürbe Sandsteinmassen,

welche dergestallt imprägnirt sind, dass mehr Metall als Gebirgsmasse vorhanden ist. Ein reiches Stückchen wurde in einem Luftstrom bei 30° C. getrocknet, und 10 Grm. abgewogen. Nachdem das Quecksilber durch Glühhitze ausgetrieben, blieb die Gebirgsart, im Gewichte von 4 Grm., zurück, was einen Quecksilbergehalt von 60 p. C. nachweiset. Man sieht es deutlich, dass dieser Sandstein, durch Einwirkung der Tagewässer seines Bindemittels beraubt, die Festigkeit verlieren musste, und es ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass er es war, welcher das Quecksilber an diesen Ort führte. Bei der durch Herrn Landdrosten von Torney angestellten Untersuchung wurde von diesem Sandstein ein Stück aufgefunden, welches noch vollkommen fest ist und Schichtungsflächen zeigt. Er ist gelbbraun, von ziemlich grobem Korne, und wird von sehr quecksilberreichen Strichen bandartig durchzogen. Zerbricht man ein solches Stück, so sickert das Quecksilber zum grössten Theile heraus, hauptsächlich dann, wenn das Gestein getrocknet worden. Die scheinbar quecksilberarmen Stellen liefern dennoch einen metallischen Anflug davon, wenn sie im Glasrohre erhitzt werden.

Ausser etwas verkieseltem Holze sind keine Versteinerungen aufgefunden wurden. Wohl aber finden sich Feuerstein aus der Kreide, ockriger Rotheisenstein u. dergl. mit den Geröllen im Thone vermengt. Die ganze Ablagerung gehört der Diluvialzeit oder der jüngsten Tertiärbildung an, und es kommen in der Umgebung weder anstehende Gesteinsmassen, noch ältere Tertiärschichten zu Tage.

Diesen, aus dem Berichte des Herrn Salin-Inspectors Behne entlehnten Mittheilungen füge ich nun nur noch einige Bemerkungen über die durch die Güte des Herrn Landdrosten von Torney und des Herrn Oberlandesökonomie-Commissairs Meine erhaltenen Quecksilberstufen hinzu. Die Masse, welche das Quecksilber enthält, ist ein bald gröberer bald feinerer sandiger Lehm, von gelblich- oder bräunlich-grauer, in das Rostbraune übergehender Farbe, und verschiedenem, bis in das Zerreibliche übergehenden Zusammenhalt. Das Verhältniss zwischen dem

Quarzsande und dem Thone ändert sehr ab; doch herrscht der erstere gewöhnlich der Quantität nach vor; zum Theil so sehr, dass das Gestein das Ansehn eines grobkörnigen losen Sandsteins hat. Die gelbbraune Färbung rührt von Eisenoxydhydrat her, welches in verschiedenem Verhältnisse die Masse durchdringt und zur Bindung derselben besonders beiträgt. Bei Behandlung mit Säure ist keine Spur von Gasentbindung wahrzunehmen. Unter der Loupe werden ausser den Quarzkörnern hin und wieder auch Feldspath- und Glimmertheile wahrgenommen, so dass stellenweise das Ganze als ein verwitterter Granit erscheint. Ob die Meinung des Herrn Behne, dass *Sandstein* das eigentliche Muttergestein des Quecksilbers sei, richtig ist, muss ich dahin gestellt sein lassen. Ich habe an den erhaltenen Stücken keinen wesentlichen Unterschied wahrgenommen, und ich möchte annehmen, dass die für Sandstein angesprochene Masse nur ein etwas fester gebundener, an Quarzkörnern besonders reicher sandiger Lehm sei. Das Quecksilber kommt, wie angegeben worden, in kleineren und grösseren Tropfen, in der Masse ungleich vertheilt vor, und wird in derselben durch keine bedeutende Adhäsionskraft erhalten. Hin und wieder zeigt sich neben dem *gediegenen Quecksilber*, *Hornquecksilber*. Es besitzt eine graulichweisse Farbe, ist durchscheinend, hat muscheligen Bruch und einen lebhaften Demantglanz. Es bildet zum Theil kleine Drusenhäute, ganz auf ähnliche Weise wie an den Quecksilberstufen von Moschellandsberg, in welchen es bald kleingetropft, bald krystallisirt erscheint. An den sehr kleinen Krystallen sind zuweilen quadratische Prismen mit vierflächiger Zuspitzung zu erkennen. Die Drusenhäute des Hornquecksilbers pflegen mit Quecksilberkügelchen bestreuet zu sein. Ausserdem erscheint das Chlorquecksilber aber auch in derberen Partien eingewachsen, oder die Lehmmasse aderartig durchziehend.

Das Vorkommen des Quecksilbers in der norddeutschen Diluvial-Formation gehört unstreitig zu den merkwürdigsten und räthselhaftesten Erscheinungen derselben. Eine Vermuthung darüber zu äussern, ob es gleichzeitiger Entstehung mit der Bildung der Sandablagerung sei; ob es

nebst einem grossen Theil des Materials derselben aus dem Norden abstamme; oder ob es erst nach der Ablagerung des Diluviums in dasselbe, vielleicht aus der Tiefe durch Sublimation eingedrungen sei — würde nach den bis jetzt über die Lagerstätte angestellten Untersuchungen viel zu gewagt sein. Es darf übrigens nicht ausser Acht gelassen werden, dass in dem Theil des Nordens, welcher für die Ablagerung der norddeutschen Diluvialmassen Material dargeboten hat, bis jetzt nirgends eine Spur von Quecksilber gefunden worden. Nicht einmal darüber möchte ich mir eine Entscheidung erlauben, ob das Chlorquecksilber gleichzeitig mit dem gediegenen, oder später als dasselbe und aus demselben entstanden sei. Doch scheint mir die Art des Zusammenvorkommens weit mehr für die erstere als für die letztere Annahme zu sprechen; denn hätte sich das Hornquecksilber aus dem gediegenen gebildet, so würde es doch wohl dasselbe umgeben; es ist aber bemerkt worden, dass in den kleinen Drusen des Chlorquecksilbers Kügelchen des gediegenen *auf* jenem sich befinden. Diese Wahrnehmung möchte denn auch einen Grund für die Annahme der Bildung durch eine gemeinschaftliche Sublimation abgegeben. Dass übrigens bei der Bildung des Chlorquecksilbers, mag sie auf dem nassen oder auf dem trockenen Wege stattgefunden haben, Chlornatrium wirksam gewesen, wird wohl angenommen werden dürfen.

Inwiefern die Auffindung des Quecksilbers bei Sülbeck eine praktische Wichtigkeit erlangen könne, wird erst durch eine weitere Untersuchung über die Ausdehnung der Lagerstätte entschieden werden können. Diese ist bereits vom Königlich Hannoverschen Finanz-Ministerio, welches die Regalität des Quecksilber-Lagers ausgesprochen hat, angeordnet worden.

II.
Ueber eine neue Probe für Zirkonerde.

Von
George J. Brush aus New-York.

Bei einer neuen Untersuchung einiger amerikanischer Mineralien wurde eins derselben, das man für Rutil hielt, durch Schmelzen mit Aetzkali zersetzt, die geschmolzene Masse in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Zinn gekocht. Da keine Reaction auf Titansäure eintrat, wurde die Flüssigkeit mit Curcumapapier geprüft, um zu sehen, ob die Lösung nicht etwa alkalisch sei. Das Papier färbte sich orangeroth. Es wurde mehr Säure zugesetzt und die Lösung aufs Neue geprüft, wobei sich dasselbe Resultat ergab, obwohl die Flüssigkeit mit Lakmuspapier eine stark saure Reaction gab.

Die Ursache dieser anomalen Reaction erschien nicht leicht erklärlich, da die Farbe, welche das Curcumapapier annahm, so ganz verschieden von der war, welche Borsäure hervorbringt. Herr Prof. v. Kobell, in dessen Laboratorio ich diese Beobachtung machte, veranlasste mich deshalb, den Gegenstand genauer zu untersuchen.

Bei der Analyse fand sich, dass das untersuchte Mineral Zirkon war, und es ergab sich, dass die eigenthümliche Reaction der Flüssigkeit von Zirkonerde herrührte. In der Hoffnung, dass ein so untercheidender Charakter bei der qualitativen Bestimmung dieser Erde nützlich sein könnte, stellte ich folgende Versuche an.

1. Ich überzeugte mich, dass Zirkonerde aus Zirkonen von Ceylon, vom Ural und von New-York dargestellt, in Salzsäure aufgelöst dem Curcumapapier eine orangerothe Färbung ertheilt. Zirkonerde enthaltende Mineralien, wie Eudialyt, Wöhlerit und Katapleiit, gaben bei der Untersuchung dieselbe Reaction.

2. Saure Lösungen, welche Erden (mit Ausnahme von Zirkonerde), alkalische Erden, Alkalien, Mangan, Eisen, Zink, Zinn enthielten, wurden mit Curcumapapier geprüft.

Es zeigte sich keine Reaction, ausser bei einem grossen Gehalte der Lösung an Eisenchlorid, welches vermöge seiner tiefen Färbung, die Farbe des Papiers verändert. Man kann dies dadurch vermeiden, dass man das Chlorid zu Chlorür reducirt.

3. Eine saure Lösung, welche alle unter 2 aufgeführte Substanzen enthielt mit einem grossen Ueberschusse an Eisen, wurde durch Zinn reducirt. Die Lösung gab keine Reaction mit Curcumapapier, aber bei Hinzufügung einer kleinen Menge Zirkonerde verwandelte sich die Farbe des Papiers in Orangeroth.

4. Die Gegenwart von Borsäure verdeckt gänzlich die der Zirkonerde.

5. Eine bekannte Menge Zirkonerde (als Hydrat), wurde in Salzsäure gelöst und mit 3000 Theilen Wasser verdünnt. Diese Lösung ertheilte dem Curcumapapier eine tief orangerothe Färbung; selbst wenn sie mit weiteren 2000 Theilen Wasser verdünnt wurde, konnte die Reaction noch wahrgenommen werden.

Aus diesen Thatsachen ergiebt sich, dass das Verhalten des Curcumapapiers eine einfache und charakteristische Probe für Zinkonerde in ihrer sauren Lösung abgiebt, sobald nicht Borsäure vorhanden ist. Die einzige zu beobachtende Vorsichtsmassregel dabei ist die, dass die Lösung nicht so sauer sein darf, dass das Papier durch die Säure eine Farbeveränderung erleidet. Enthält die Lösung einen Ueberschuss von Eisen, so wird dieses vorher in Chlorür verwandelt; die Reaction muss dann sofort beobachtet werden, da sich das Eisen beim Aussetzen an die Luft und beim Trocknen oxydirt und das Papier färbt. Ist der Gehalt der Lösung an Zirkonerde sehr gering, so lässt man das Papier $^1/_2$ — 1 Minute in der Lösung. In jedem Falle tritt die Reaction deutlicher hervor, wenn die Lösung warm ist.

III.

Untersuchung der Max-Marienquelle in der Langenau bei Geroldsgrün in Oberfranken.

Von

v. Gorup-Besanez.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 225.)

Am 16. August 1852 hatte die Quelle bei einer Lufttemperatur von + 15,93° C. eine Temperatur von + 8,43° C. Das Wasser war klar, geruchlos, perlte stark und hatte erfrischenden, prickelnden, etwas eisenhaften Geschmack. Es röthete Lakmus und bläute Curcumapapier. In den Ausflussröhren und am Grunde des Quellenbeckens setzt sich gelber Ocker ab und in Flaschen nach einiger Zeit auch. Spec. Gew. bei 8,4° C. = 1,0023.

Beim Sieden des Wassers scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus, der den grössten Theil der gelösten Kieselsäure enthält; das Filtrat reagirt deutlich alkalisch und braust mit Säuren.

In den ockerigen Absätzen finden sich wenig Mangan, Thonerde, Phosphorsäure, viel Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Kohlensäure und Kieselsäure, sehr geringe Spuren Quellsäure.

Jod und Brom enthielt das Wasser nicht, aber Lithion und Ammoniak in wägbarer Menge.

Das aus dem Wasser sich entwickelnde Gas wurde grösstentheils von Kalilauge absorbirt, das übrige (auf 32 C.-Z. 1,3 C.-Z.) war atmosphärische Luft.

Die Analyse ergab in 10000 Grm.:

a) fixe Bestandtheile	in 10000 Grm.,	in 1 Pfund = 16 Unzen.
$\dot{K}\dddot{S}$	0,1609 Grm.	0,1235 Gran.
K Cl	0,1656 „	0,1272 „
Na Cl	0,4716 „	0,3622 „
$\dot{Na}\ddot{C}$	0,5228 „	0,4015 „
$\dot{Li}\ddot{C}$	0,0138 „	0,0106 „
$\dot{Ca}\ddot{C}$	9,8291 „	7,5487 „
$\dot{Mg}\ddot{C}$	1,4254 „	1,0947 „
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,2312 „	0,1815 „
$\dddot{Si}$	0,8917 „	0,6878 „
	13,7121 „	10,5377 „

b) flüchtige Bestandth.		auf 100 Vol. Wasser bei 8,4° C.		auf 32 Cub.-Z. Wasser bei 8,4° C. und 760 Mm.
sogen. freie $\ddot{C}$	23,9176 „	124,5 Vol.	18,3687 „	39 Cub.-Z.
wirklich „ „	18,5332 „	96,5 „	14,2335 „	30,9 „

In gut verschlossenen Flaschen hält sich das Wasser Monate lang, ohne einen wägbaren Bodensatz zu geben.

VI.

Chemische Untersuchung der Tornesiquelle zu Steben in Oberfranken.

Von

v. Gorup-Besanez.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 229.)

Am 15. August 1852, Morgens, zeigte bei 11,5° Lufttemperatur das Wasser der Tornesiquelle 10° C. Das Wasser ist im Quellenbecken mit einem irisirenden Häutchen bedeckt, erscheint im Trinkglas opalisirend, perlt schwach und riecht nach einigem Schütteln schwach nach Schwefelwasserstoff. Es röthet Lakmuspapier, bräunt Curcumapapier und schmeckt dintenhaft. Die Quelle setzt im Becken und in Flaschen reichliche rothbraune Ocker ab. Spec. Gew. = 1,00088 bei 10° C.

Zusammensetzung in 10000 Grm.,			in 1 Pfund = 16 Unzen.	
a) fixe Bestandtheile:				
$\dot{K}\dddot{S}$	0,1251	Grm.	0,0961	Gran.
$\dot{Na}\dddot{S}$	0,0046	„	0,0035	„
NaCl	0,0709	„	0,0544	„
$\dot{Na}\ddot{C}$	0,4137	„	0,3177	„
$\dot{Ca}\ddot{C}$	2,4725	„	1,8989	„
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,6623	„	0,5086	„
$\dot{Fe}\ddot{C}$	0,4372	„	0,3357	„
$\dddot{Si}$	0,4644	„	0,3566	„
Organ. Substanz	0,2958	„	0,2272	„
	4,9465	„	3,7987	„

b) flüchtige Bestandth.:			auf 100 Vol. Wasser v. 10° C.			bei 10° C. und 0,76 Mm.
sogen. freie $\ddot{C}$	19,0528	„	99,8 Vol.	14,6325	„	= 31 Cub.-Z.
wirklich „ „	17,2806	„	90,4 „	13,2715	„	= 28,9 „

V.

Ueber die Einwirkung des Zinks und Eisens auf die Lösungen der Chromsesquioxydsalze.

Von

H. Löwel.

(Ann. de Chim. et de Phys. XL, p. 42.)

Die Einwirkung der Metalle auf die Lösungen der Chromsesquioxydsalze scheint bis jetzt noch wenig untersucht zu sein.

In einer früheren Untersuchung über das Chrom, die ich vor mehreren Jahren anderer Arbeiten wegen abbrechen musste, habe ich mehrere interessante Beobachtungen gemacht, die noch nicht beschrieben worden sind; und da ich nicht weiss, ob ich diese Arbeit später werde fortsetzen können, fasse ich in Folgendem die Thatsachen, die ich beobachtet habe, kurz zusammen:

I. Einwirkung des Zinks auf die Lösungen des Chromalauns.

1) Löst man reinen krystallisirten Chromalaun in der zwei- bis vierfachen Gewichtsmenge kochenden Wassers, bringt die grüne Lösung nach dem Erkalten in eine Flasche, welche zum grossen Theil mit dicken Zinkstücken angefüllt ist, und verschliesst die Flasche mit einem Kork, durch welchen eine kleine gebogene Glasröhre geführt ist, um das Gas unter einer Glocke auffangen zu können, so sieht man nach einiger Zeit Gasblasen von Wasserstoffgas unter der Glocke sich ansammeln.

Wendet man z. B. eine Lösung von 50 Grm. krystallisirtem Chromalaun in 100 bis 150 Grm. Wasser an, so geht die Gasentwicklung zwei bis drei Stunden lang ziemlich rasch, dann wird sie allmählich langsamer. Nach 24 Stunden sieht man nur noch von Zeit zu Zeit eine Blase. Nach und nach nimmt die anfangs dunkelgrüne undurchsichtige Lösung eine mehr und mehr bläuliche Farbe an, und nach 2, 4 bis 6 Tagen (je nachdem die Berührungsfläche mit dem Zink mehr oder weniger gross und die Temperatur mehr oder weniger hoch war) wird sie durchsichtig, nimmt eine prächtige, rein blaue Färbung an und es scheidet sich ein ziemlich voluminöser Niederschlag in grünen gelatinösen Flocken ab, der sich nur allmählich zusammensetzt.

Die Menge des sich entwickelnden Wasserstoffgases variirt; bei einer Anzahl Versuche habe ich 6 bis 15 Cub.-Cent. auf 1 Grm. des angewendeten Chromalauns erhalten.

II. Einwirkung des Zinks auf die Lösungen des Chromsesquioxyds.

2) Löst man krystallisirtes grünes Chromsesquichlorür ($Cr_2Cl_3 + 12HO$), das keine freie Säure enthält, in der drei- bis fünffachen Gewichtsmenge Wasser, und bringt diese Lösung wie oben angegeben in eine Flasche auf Zinkkörner, so beobachtet man dieselben Erscheinungen wie bei dem Chromalaun. Es tritt eine Wasserstoffentwicklung ein, die nach einigen Stunden nachlässt; die undurchsichtige grüne Lösung geht ins Bläulichgrüne über, wird endlich durch-

sichtig und nimmt eine sehr schöne reinblaue Farbe an, während sich grüne gelatinöse Flocken ausscheiden, die sich allmählich absetzen.

Die Menge des Gases schwankte auch hier zwischen 4 und 15 C.-C. auf ein Grm. des angewendeten Salzes.

Die erhaltenen blauen Flüssigkeiten.

3) Im ersten Versuche (No. 1) ist das schwefelsaure Sesquioxyd des Chroms in schwefelsaures Protoxyd umgewandelt worden, und dieses ertheilt der Flüssigkeit die schöne blaue Färbung. Die Lösung enthält ausserdem schwefelsaures Zink und das schwefelsaure Kali des Chromalauns. In der Regel setzen sich Krystalle von doppeltschwefelsaurem Zink und Kali auf den Zinkstücken an.

In Versuch No. 2 ist das Sesquichlorür des Chroms in Protochlorür umgewandelt worden, dessen schöne blaue Lösung noch Zinkchlorür enthält.

Diese beiden Flüssigkeiten haben in der That alle die Eigenschaften, welche Peligot an den Lösungen des Protochlorürs des Chroms beobachtete.

Oeffnet man die Flaschen, in denen die Lösungen erhalten wurden, so nehmen sie in Berührung mit der atmosphärischen Luft eine grüne Färbung an.

Bringt man sie über Quecksilber unter mit Sauerstoffgas gefüllte Glocken, so absorbiren sie das Gas mit solcher Begierde, dass die Flüssigkeiten schnell in den Glocken in die Höhe steigen; dabei werden sie sogleich grün, indem sie in schwefelsaures Sesquioxyd und Chromoxychlorür übergehen.

Fügt man zu einem Gemisch von Wasser und violettem wasserfreien Chromsesquichlorid nur die kleinste Menge der einen von diesen blauen Flüssigkeiten, so löst sich das violette Sesquichlorür augenblicklich unter Wärmeentwicklung auf.

In Quecksilberchloridlösungen bringen sie einen Niederschlag von Quecksilberchlorür hervor.

Bringt man sie in eine Flasche, welche kaustische Kalilösung enthält, so fällt ein dunkelbrauner Niederschlag von Chromoxydulhydrat, gemischt mit Zinkoxyd. Ver-

stöpselt man die Flasche mit einem Kork, in welchen eine gebogene Röhre eingelassen ist, um das Gas auffangen zu können, und erhitzt bis zum Kochen, so entwickelt sich Wasserstoffgas, indem durch das Chromoxydulhydrat, welches in das intermediäre Oxyd ($CrO + Cr_2O_3$) übergeht, Wasser zersetzt wird.

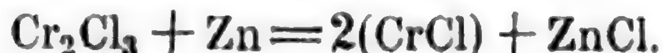
Auch habe ich gefunden, dass diese blauen Flüssigkeiten zu einer Lösung von Zinnchlorür gesetzt, sogleich metallisches Zinn als Pulver niederschlagen.

4) In Versuch No. 1 entzieht also das Zink dem schwefelsauren Chromsesquioxyd im Alaun 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Säure,

$$Cr_2O_3,3SO_3 + Zn = 2(CrO,SO_3) + ZnO,SO_3.$$

(Man nimmt an, dass sich in diesem Falle ein Aeq. Wasser zersetzt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Zink, und der Wasserstoff entzieht im *status nascens* dem Sesquioxyd 1 Aequiv. Sauerstoff, mit welchem er wieder Wasser bildet.)

In Versuch No. 2 entzieht das Zink dem Sesquichlorür ein Aequivalent Chlor



$$Cr_2Cl_3 + Zn = 2(CrCl) + ZnCl.$$

Allein der Vorgang bei dieser Reaction ist nicht so einfach, als es zufolge dieser Formeln scheint. Es wird immer etwas Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff entweicht, und dessen Sauerstoff sich mit dem Zink verbindet. Das gebildete Zinkoxyd wird gelöst und verdrängt eine äquivalente Menge Chromsesquioxyd, welches sich gegen das Ende in dunkelgrünen Flocken ausscheidet. Im ersten Versuche bleibt dieses Chromsesquioxyd mit Schwefelsäure verbunden und bildet ein gelatinöses basisches Sulfat. Im zweiten Versuche enthalten die grünen Flocken noch etwas Chlor oder Chlorwasserstoffsäure und bilden ein gelatinöses Oxychlorür.

Werden die Lösungen, bevor man die Versuche anstellt, stark angesäuert, und zwar die Chromalaunlösung durch Schwefelsäure und die Sesquichlorürlösung durch Salzsäure, so wird das Zink lebhaft angegriffen und die Flüssigkeiten erhitzen sich stark. Hat die Gasentwicklung nachgelassen und sind die Lösungen erkaltet, so werden

sie ziemlich schnell durchsichtig und färben sich blau, ohne dass sich jene grünen gelatinösen Salze in beträchtlicher Menge ausscheiden. Hier scheint die freie Säure, indem sie das Zink angreift, zu bewirken, dass die elektropositiven Eigenschaften des letzteren energischer hervortreten, und dass dann die durch die Formeln ausgedrückte Reaction stattfindet. Nothwendig erhält man beim Operiren mit angesäuerten Lösungen blaue Flüssigkeiten, welche grössere Mengen von schwefelsaurem Zink und Zinkchlorür enthalten, als wenn man neutrale Lösungen anwendet.

5) Wenn man in Versuch No. 2, nachdem die klare Flüssigkeit eine schöne rein blaue Farbe angenommen hat, anstatt die Operation zu unterbrechen und die Flasche zu öffnen, die Chromchlorürlösung mit dem Zink in Berührung lässt, so geht eine langsame Wasserstoffentwicklung ununterbrochen fort, und zwar ist dieselbe nahe bei 0^0 sehr langsam, schneller bei 20 bis 25^0. Nach einigen Stunden, wenn sich der dunkelgrüne flockige Niederschlag zu Boden gesetzt hat, scheidet sich ein hellgraues Pulver ab, welches sich langsam vermehrt, je nachdem die langsame Gasentwicklung fortgeht. Die blaue Flüssigkeit, die ihre schöne Azurfarbe noch hat, wird allmählich heller, und nach vier bis sechs Monaten, oder bisweilen noch etwas später, ist sie vollständig entfärbt. Diese farblose Flüssigkeit enthält kein Chrom mehr, sondern nur Zinkchlorür. Das leichte Pulver, welches die Flüssigkeit absetzte, ist nach dem Waschen und Trocknen hellgrau und besteht aus Chromoxychlorürhydrat. Wird dasselbe mit kochender, wenig verdünnter Schwefelsäure behandelt, so erhält man unter Entwicklung von Salzsäuregas eine grüne Lösung von schwefelsaurem Chromsesquioxyd. Ich habe die Zusammensetzung desselben noch nicht genau bestimmt, doch glaube ich, dass sie weder Chromoxydul noch das intermediäre Oxyd $CrO + Cr_2O_3$ enthält.

Lässt man bei Versuch No. 1 die Reaction in gleicher Weise fortgehen, so treten, wenn das schwefelsaure Chromsesquioxyd in blaues Oxydul verwandelt ist, dieselben Erscheinungen ein. Eine schwache Gasentwicklung dauert fort, und auf dem Zink setzt sich ein grünlich-graues Pulver

ab; aber die Reaction geht viel langsamer wie bei der Chlorürlösung vor sich. Bei einem Versuche wurde die blaue Flüssigkeit erst nach 18 Monaten vollständig entfärbt, bei einem anderen erst ungefähr nach 2 Jahren. Die farblosen Lösungen enthalten nur schwefelsaures Zink und schwefelsaures Kali. Das grünlich-graue Pulver war ein basisch-schwefelsaures Chromsesquioxyd.

Demnach werden das schwefelsaure Chromoxydul und das entsprechende Chlorür, die sich in der ersten Phase der Versuche bildeten, in der zweiten Phase unter dem Einfluss einer langsamen und sehr zusammengesetzten Wirkung galvanischer Ströme wieder zersetzt. Das Sulfat verliert einen Theil seiner Säure, welche Zink auflöst. während sich die Basis desselben höher oxydirt, wieder Sesquioxyd wird und ein basisches Salz bildet. Das Chlorür giebt Chlor ab, welches sich mit Zink verbindet, und oxydirt sich zugleich, um ein unlösliches Oxychlorür zu bilden. Alle diese Oxydationen gehen auf Kosten des Wassers vor sich, dessen Wasserstoff entweicht.

Bringt man Zink in nicht verschlossenen oder schlecht verschlossenen Gefässen, also unter Luftzutritt, mit Alaun- oder Chromsesquichlorürlösungen in Berührung, so erhält man andere Resultate. Zwar beobachtet man auch eine Wasserstoffentwicklung, aber nach einiger Zeit gestehen die Lösungen zu einer grünen gelatinösen Masse von basisch-schwefelsaurem Sesquioxyd oder Chromoxychlorür, ohne blau zu werden. Dies erklärt sich leicht aus der grossen Verwandtschaft der blauen Salze zu Sauerstoff. In dem Maasse, als sie sich bilden, entziehen sie unmittelbar der Luft Sauerstoff, um Sesquioxydsalz oder Oxychlorür zu bilden. Das Zink, das sich mit der Säure des ersteren oder dem Chlor des letzteren verbindet, fällt sie endlich aus der Lösung.

III. Einwirkung des Eisens auf Chromalaun- und Chromsesquichlorürlösungen.

7) Ich habe Lösungen von Chromalaun und Chromsesquichlorür (ähnlich den in Versuch No. 1 und No. 2 angewendeten) in weite, an einem Ende verschlossene Glas-

röhren gebracht, deren innerer Durchmesser 15 bis 18 Mm, und deren Länge 2 bis 3 Decimeter betrug. In jede derselben brachte ich ferner ein gut gereinigtes Eisenstäbchen von 5 bis 6 Mm. Durchmesser, und so lang, dass es über die in den Röhren enthaltenen Flüssigkeitssäulen wenig hervorragte. Die obere Oeffnung jeder Röhre wurde hierauf sogleich durch einen Kork verschlossen, in welchen ein gebogenes Gasentwicklungsrohr eingelassen war. Nach einiger Zeit bildeten sich auf der Oberfläche des Eisenstäbchens kleine Wasserstoffbläschen; sie entwichen und wurden aufgefangen. Die Gasentwicklung ging langsam und ziemlich unregelmässig; die Lösungen blieben grün und setzten Nichts ab. Nach 14 bis 30 Tagen (je nachdem mehr oder weniger hohe Temperatur die Reaction beschleunigte) gestanden sie zu einer gelatinösen grünen Masse. Da letztere durch die fortdauernde Gasentwicklung aufgetrieben und in die Höhe gehoben wurde, musste die Operation unterbrochen und die Glasröhren geöffnet werden.

Bei diesen Versuchen beschränkt sich die Einwirkung des Eisens auf das schwefelsaure Chromsesquioxyd im Chromalaun darauf, dass es demselben Säure entzieht, indem es sich auf Kosten des Wassers oxydirt; der Wasserstoff des letztern entweicht. In ganz gleicher Weise reagirt das Eisen auf das Sesquichlorür, welches sich ganz wie salzsaures Chromsesquioxyd verhält. Die Menge des Wasserstoffgases, die sich bis zu dem Augenblicke, wo die Lösungen gestanden, entwickelt hatte, differirte fast immer nur um einige Cubikcentimeter mit der Menge, welche sich entwickelt haben würde, wenn sich das Eisen mit zwei von den drei Aequivalenten Säure, die in den gelösten Chromsalzen enthalten waren, verbunden hätte. Die gelatinösen Massen sind wasserhaltige basische Sesquioxydsalze, welche das Eisen aus der Lösung gefällt hat, indem es einen grossen Theil ihrer Säure aufnahm, um schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür zu bilden.

Ich habe eine Reihe von Versuchen mit mehr oder weniger concentrirten Lösungen angestellt, um zu sehen, ob sich während der Reaction Chromoxydulsalze bilden.

Ich habe deshalb die Operation unterbrochen, nachdem die Reaction verschieden weit vorgeschritten war, nach 2, 4, 8, 10, 12, 24 und mehr Tagen, bis die Lösungen anfingen zu einer gelatinösen Masse zu gestehen. Oeffnete ich die Röhren zu den verschiedenen Zeiten, und setzte die in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten zu violettem Chromsesquichlorür, so löste sich das Salz nie schnell auf; bekanntlich würde dies aber augenblicklich geschehen sein, wenn nur Spuren von schwefelsaurem Chromoxydul oder Chromchlorür zugegen gewesen wären.

Hieraus geht hervor, dass das Eisen nicht elektropositiv genug ist, um, wie das Zink, die Chromsesquioxydsalze in Oxydulsalze zu verwandeln; es entzieht den Salzen nur einen Theil ihrer Säure und fällt sie als gelatinöse basische Salze, ganz wie es geschehen würde, wenn man allmählich und in sehr kleinen Portionen ein Alkali hinzusetzte. Auf angesäuerte Lösungen wirkt Eisen in ganz gleicher Weise.

IV. Einwirkung des Zinns auf Chromsesquichlorürlösungen.

Ich habe schon oben (No. 3) gesagt, dass die blaue Lösung des Chromprotochlorür aus Zinnchlorürlösung unter Bildung von Chromsesquichlorür metallisches Zinn fällt. Man sollte daher meinen, dass das Zinn ohne Einwirkung auf Chromsesquichlorürlösungen sein würde, und doch ist dies wenigstens unter Umständen nicht der Fall.

Ich habe in eine Flasche Zinnkörner gebracht, und auf dieselben eine von überschüssiger Säure freie Lösung von krystallisirtem grünen Chromsesquichlorür gegossen. Die Flasche wurde wie oben mit einem Gasentwicklungsrohr versehen und darauf die Lösung 10 bis 12 Minuten zum Kochen erhitzt. Es entwickelte sich kein Wasserstoffgas und die Lösung blieb grün; als ich sie jedoch in eine Schale ausgoss, wurde sie durch eine Menge metallischer Flitterchen, die sich bildeten, schillernd; es setzte sich metallisches Zinn als Pulver ab; nun aber konnte dieses Zinn nur dadurch gelöst worden sein, dass es dem Chromsesquichlorür Chlor entzogen hatte.

Um diese Reaction genauer zu prüfen, und alle Berührung mit der Luft zu vermeiden, goss ich mehr oder

weniger verdünnte Lösungen von reinem Chromsesquichlorür in an einem Ende verschlossene Glasröhren, brachte in jede ein Zinnblech, schmolz sie über der Lampe zu und tauchte sie 15 bis 20 Minuten in kochendes Wasser. Nachdem sie aus demselben herausgenommen waren, setzten die Flüssigkeiten beim Erkalten ebenfalls metallisches Zinn in Pulverform ab, welches sich, als ich die Röhren wieder in kochendes Wasser tauchte, fast vollständig wieder löste und beim Erkalten wieder ausschied.

Einige der Röhren liess ich mehrere Stunden in kochendem Wasser; die Lösungen nahmen nie die blaue Färbung des Protochlorürs an, und es schien mir nicht einmal, als sei die Menge des beim Erkalten sich ausscheidenden Zinns bedeutender, als wenn die Röhren nur 20 bis 25 Minuten einer Temperatur von 100° ausgesetzt worden waren.

Hieraus geht hervor, dass das Zinn bei erhöhter Temperatur, und besonders wenn dieselbe bis 100° steigt, dem Chromsesquichlorür Chlor entzieht; doch scheint die Reaction unterbrochen zu werden, wenn sich eine gewisse Menge Chromprotochlorür und Zinnchlorür gebildet hat, selbst wenn noch metallisches Zinn neben einer grossen Menge von unzersetztem Chromsesquichlorür zugegen ist. Sinkt die Temperatur, so kehrt sich die Verwandtschaft um; das gebildete Chromprotochlorür entzieht dem Zinnchlorür wieder sein Chlor, indem es sich wieder in Chromsesquichlorür verwandelt, und das metallische Zinn fällt als Pulver nieder.

Essigsaures Chromoxydul.

9) Auf Veranlassung Fremy's habe ich versucht, ob man nicht mittelst der unter No. 1 und No. 2 erwähnten blauen Lösungen essigsaures Chromoxydul erhalten könne. Bisher hat man dieses Salz durch Mischen der Lösungen von essigsaurem Natron und Chromprotochlorür dargestellt, welches letztere man dadurch erhielt, dass man bei ungefähr 300° einen Strom gut getrockneten Wasserstoffgases über violettes Chromsesquichlorür streichen liess. Die

2*

Bereitung nur einigermaassen beträchtlicher Mengen dieser beiden wasserfreien Chlorüre des Chroms ist bekanntlich langwierig und kostspielig und erfordert viel Sorgfalt, während die blauen Flüssigkeiten mittelst Zink leicht und ohne Kosten erhalten werden, da nur die Lösungen der Chromsalze, von denen ich weiter unten (No. 10) sprechen werde, erforderlich sind.

Um die Idee Fremy's zu verfolgen, erhitzte ich eine ziemlich verdünnte Lösung von essigsaurem Natron zum Kochen, brachte dieselbe in zwei Flaschen mit eingeriebenem Stöpsel, die fast ganz angefüllt wurden; zu der einen fügte ich die blaue Flüssigkeit von No. 1, zu der andern die von No. 2, und verschloss die Flasche sogleich. Die Flüssigkeiten beider Flaschen trübten sich stark und wurden roth undurchsichtig. Am folgenden Tage fand sich auf dem Boden jeder Flasche ein pulverförmiger Niederschlag, der mit kleinen körnigen Krystallen bedeckt war; das Ganze hatte eine granatrothe Färbung; die darüber stehenden, sehr durchsichtigen Flüssigkeiten waren ebenfalls schwach roth gefärbt. Als die Flüssigkeiten in Gläser gegossen wurden, nahmen sie in Berührung mit der Luft eine violette Färbung an.

Die kleinen rothen Krystalle besassen alle Eigenschaften, welche Peligot am essigsauren Chromoxydul beobachtet hat. Sie waren in luftfreiem Wasser wenig löslich, aber in Berührung mit der Luft nahmen sie sogleich auf der Oberfläche eine violette Färbung an, absorbirten Sauerstoff und verwandelten sich in essigsaures Sesquioxyd, welches in Wasser sehr löslich ist.

Schwefelsaures Zink, Zinkchlorür und die Kalisalze, welche in den angewendeten blauen Flüssigkeiten enthalten sind, üben keinen Einfluss auf das essigsaure Natron; sie bleiben in Lösung, während sich das rothe essigsaure Chromoxydul ausscheidet. Man kann letzteres durch Waschen von jenem befreien.

Sonach kann man diese mittelst Zink erhaltenen blauen Flüssigkeiten zur Darstellung des in Rede stehenden Salzes benutzen; nur hat man, um den Zutritt der Luft zu verhindern, alle die Vorsichtsmaassregeln zu beachten, welche

Peligot in seinen Untersuchungen über das Chrom*) empfiehlt.

10) Ich habe bei den unter No. 1 und No. 2 angegebenen Versuchen Chromalaun und grünes Sesquichlorür ($Cr_2Cl_3 + 12HO$) angewendet, weil ich mit diesen krystallisirten reinen Salzen die beschriebenen Erscheinungen besser untersuchen konnte; allein dieselben Phänomene treten ein, wenn man sich statt des Alauns des schwach angesäuerten schwefelsauren Chromsesquioxyds bedient, das man erhält, wenn man z. B. 5 Theile trocknes grau-grünliches Sesquioxydhydrat in 7 bis 8 Theilen des Monhydrats der Schwefelsäure löst, nachdem man dieselbe mit der 4- bis 5-fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt hat.

Dieselben Erscheinungen treten ferner auch ein, wenn man statt des krystallisirten grünen Sesquichlorürs, dessen Bereitung Zeit und Sorgfalt erfordert, eine Lösung von grau-grünlichem Chromsesquioxydhydrat in ungefähr der 3-fachen Gewichtsmenge rauchender Salzsäure, die mit dem 3- bis 4-fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, anwendet.

Um selbst die Bereitung des Chromoxydhydrats zu umgehen, kann man 50 Grm. zweifach-chromsaures Kali mit 150 bis 160 Grm. rauchender Salzsäure behandeln, die mit 500 Grm. Wasser und 20 bis 25 Grm. Alkohol versetzt ist. Nach beendigter Reaction dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ein, um den Ueberschuss an Alkohol, Essigsäure und Aldehyd, welche letztere sich bilden, zu verjagen. Aus dieser sehr concentrirten Flüssigkeit setzt sich der grösste Theil des in dem zweifach-chromsauren Kali enthaltenen Kalis als Chlorkalium ab. Verdünnt man darauf die grüne syrupartige Mutterlauge mit der nöthigen Menge Wasser, so erhält man eine schwach saure noch etwas Chlorkalium enthaltende Lösung von Chromsesquichlorür, welche zur Ausführung des Versuchs unter No. 2 vollständig genügt.

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. t. XII, p. 542.*

VI.

Ueber die kohlensauren Ammoniaksalze.

Von

Sainte-Claire Deville.

(Im Auszuge aus *Ann. de Chim. et de Phys. XL, p. 87.*)

H. Rose hat eine grosse Anzahl von Verbindungen des Ammoniaks mit Kohlensäure dargestellt und analysirt. Ich habe oft Gelegenheit gehabt, diese Verbindungen beim Analysiren der Doppelsalze, welche die kohlensauren Ammoniaksalze mit kohlensauren Metalloxyden bilden können, zu untersuchen. In Folgendem theile ich meine Beobachtungen mit.

Ich glaube nachweisen zu können, dass sich die Zahl der von Rose dargestellten Verbindungen sehr reduciren lässt.

H. Rose bedient sich zweier verschiedener Darstellungsmethoden, der Sublimation und der Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln. Nur die letztere scheint mir geeignet, unveränderliche Resultate zu geben. Die mittelst dieser dargestellten Produkte sind, wie ich oft beobachtet habe, sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch hinsichtlich ihrer Krystallform immer einfach. Was jedoch die Methode der Sublimation betrifft, so bezweifle ich, dass sie unveränderliche Resultate geben kann. Den Produkten, die sie liefert, fehlen die wesentlichen Charaktere der Homogeneität, ja es fehlt ihnen sogar die Einfachheit der Zusammensetzung, welche jene wahrscheinlich macht. Wenn man kohlensaure Ammoniaksalze oft destillirt hat, so überzeugt man sich bald, dass Kohlensäure und Ammoniak bei einer noch so wenig erhöhten Temperatur*), selbst bei Gegenwart von Wasser nur sehr

*) Bei 60° verhalten sich die Gase, wie wenn sie nicht verbunden wären, denn das Gemisch verdichtet sich nicht und zeigt keine Contraction.

schwache Verwandtschaft zu einander besitzen. Die erste Wirkung der Wärme besteht bei allen diesen Salzen in einer Trennung der Elemente; die Wiedervereinigung derselben geht, je nach der Temperatur des Recipienten, der Menge des ungebundenen Wassers etc. in verschiedener Weise vor sich, so dass man, ohne Gegenbeweis, alle diese Sublimationsprodukte als Gemenge von Sesquicarbonaten und Bicarbonaten des Ammoniaks in verschiedenen Verhältnissen ansehen muss; man muss zu diesen Elementen noch eine gewisse Menge wasserfreies Carbonat hinzufügen, dessen Existenz durch die Versuche von H. Rose und von Bineau nachgewiesen ist.

Bisweilen findet man in diesen Sublimationsprodukten mit blossen Augen oder unter dem Mikroskop ein Gemenge unterscheidbarer Krystalle, welche man leicht wieder erkennt, wenn man mit den Formen des Sesquicarbonats und des Bicarbonats des Ammoniaks vertraut ist; gewöhnlich aber kann man keine bestimmte Krystallform an ihnen wahrnehmen. Die Verschiedenheit ihrer Flüchtigkeit ergiebt sich blos aus den verschiedenen Entfernungen vom erhitzten Punkte, welchen sie im Destillationsgefässe einnehmen. Endlich fehlt jede specielle physikalische Eigenschaft, jede deutliche Reaction, welche veranlassen könnte, sie für beständige*) Substanzen, für bestimmte Verbindungen zu halten. Nichts giebt einen Beweis, dass sie nicht blos Gemische sind; zufolge ihrer complicirten Formeln aber und in Ermanglung der Analogien muss man sie für solche halten.

Dazu kommt, dass die geringste Differenz in der Menge des Stickstoffs oder des Wassers hinreicht, um die Formeln der Verbindungen bedeutend zu verändern. So erkläre ich mir, wie H. Rose dazu gekommen ist, die aller Analogien ermangelnde Existenz eines Tricarbonats des Ammoniaks in Körpern anzunehmen, die er als bestimmte Verbindungen betrachtet. Wenigstens ist diese

*) Sie geben alle Anzeichen einer theilweisen Zersetzung, wenn man sie, um sie zu analysiren, zwischen Seidenpapier presst.

Annahme wenig wahrscheinlich. Wenn ich mir erlaube, gerade in diesem Theile der Wissenschaft, in welchem H. Rose so Vorzügliches geleistet hat, ihm zu widersprechen, so geschieht es, weil ich mich auf eine analytische Methode stütze, deren Einfachheit und Schärfe, wie mir scheint, gegen jeden Einwand gesichert ist.

Ich glaube, man darf unter den wasserhaltigen Verbindungen der Kohlensäure und des Ammoniaks nur zwei Arten unterscheiden, ein Sesquicarbonat und ein Bicarbonat. Was das neutrale Carbonat betrifft, so scheint dies bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu existiren. Eine Lösung von Sesquicarbonat in einem grossen Ueberschuss von freiem Ammoniak setzt bei Behandlung mit Alkohol nur Sesquicarbonat ab.

I. Sesquicarbonat des Ammoniaks.

Die Formel desselben:

$$3CO_2, 2(NH_4O), 3HO$$

ist analog der des Natronsalzes:

$$3CO_2, 2NaO, 3HO.$$

Man erhält es am besten, wenn man käufliches kohlensaures Ammoniak bei ungefähr 30° in concentrirtem Ammoniak auflöst und die Flüssigkeit krystallisiren lässt. Auch kann man sie mit Alkohol verdünnen. Es bilden sich bald grosse, vollkommen durchsichtige Krystalle, die man, wenn man schnell operirt, leicht messen kann. Allein sie verändern sich leicht; sie verwittern nicht, aber verlieren Wasser und Ammoniak und verwandeln sich in Bicarbonat. Sie bilden gerade rechtwinklige Prismen, auf deren Kanten die Flächen einer vierseitigen Pyramide aufgesetzt sind.

Die Analyse des Salzes gab ziemlich schwankende Resultate, da es schwer ist, es zu trocknen ohne dass es zersetzt wird. Ich nehme jedoch die Formel Rose's an, da dieselbe der mittleren Zusammensetzung der von mir untersuchten Produkte entspricht.

In Folgendem führe ich die Analysen in der Ordnung an, in welcher sie mit mehr und mehr getrockneten, krystallisirten Substanzen ausgeführt worden sind.

	1.	2.	3.	4.
Wasser	272	230,4	167,1	163,5
Ammoniak	152,7	184,8	137	134,6
Kohlensäure	299,8	365,7	265,2	273,2
	724,5	780,9	569,3	571,3
	Verlust 0,9.	Ueberschuss 2.	Verlust 0.	Verlust 0.

Dies giebt in Procenten:

	1.	2.	3.	4.
Wasser	37,5	29,5	29,2	28,6
Ammoniak	21,1	23,7	24,2	23,6
Kohlensäure	41,4	46,8	46,6	47,8
	100,0	100,0	100,0	100,0

	Mittel.	Berechn.	
Wasser	31,2	31	$5HO$
Ammoniak	23,2	23,5	$2NH_3$
Kohlensäure	45,6	45,5	$3CO_2$
	100,0	100,0	

entsprechend der Formel:

$$3CO_2, 2(NH_4O), 3HO.$$

Alle diese Analysen wurden nach der in der Abhandlung über Doppelcarbonate (*Ann. de Chim. et de Phys. 3. sér. t. XXXV*) veröffentlichten Methode angestellt. Es wurde in einer Stickstoffatmosphäre operirt, um jede Oxydation der Ammoniakdämpfe zu vermeiden. Auch wurden die, jedoch unbedeutenden, Rückstände, die das Salz beim Verflüchtigen liess, in Rechnung gebracht.

II. Zweifach-kohlensaures Ammoniak
(C_2O_4, NH_4O, HO).

H. Rose nimmt die Existenz dreier Bicarbonate des Ammoniaks an. Ein erstes hat die Formel:

$$C_2O_4 NH_4O, HO$$

entsprechend dem zweifach-kohlensauren Kali, und mit demselben isomorph. Er erhält es, indem er eine Lösung von käuflichem kohlensauren Ammoniak mit Alkohol behandelt, oder der freiwilligen Verdunstung überlässt;

Ein zweites hat die Formel:

$$C_2O_4, NH_4O, {}^3/_2HO.$$

Er erhält dasselbe, indem er das käufliche Carbonat heiss löst und erkalten lässt.

Endlich ein drittes hat die Formel:

$$C_2O_4, NH_4O, 2HO,$$

welches er durch Destillation desselben käuflichen Carbonats erhält.

Da dieses nicht regelmässig krystallisirt ist und keine der Eigenschaften besitzt, die veranlassen könnten, es als bestimmte Verbindung zu betrachten, da ferner die Zusammensetzung desselben zwar einfach ist, aber keinem der bekannten kohlensauren Alkalisalze entspricht: so ist es sehr wahrscheinlich, dass es nur ein Gemenge ist.

Nun wäre noch nachzuweisen, dass die beiden ersten Verbindungen, obgleich dem Anschein nach verschieden, doch in jeder Hinsicht identisch sind.

No. 1. Ich habe das Bicarbonat des Ammoniaks, das mir als Typus dient, durch Sättigen einer concentrirten Lösung von Sesquicarbonat mittelst Kohlensäure erhalten. Es setzen sich grosse Krystalle ab, die an der Luft unveränderlich sind, und die sich mit grosser Genauigkeit messen lassen. Sie bilden rectanguläre Pyramiden mit abgestumpften Ecken und abgestumpften Mittelkanten.

No. 2. Wenn man eine Lösung von käuflichem kohlensauren Ammoniak beträchtlich erkaltet, so erhält man abgeplattete, prismatische Krystalle, deren Flächen und Kanten theilweise gekrümmt sind; allein die Winkel konnten gemessen werden, und es zeigten sich ganz dieselben Verhältnisse, wie bei dem unter No. 1 genannten Bicarbonat. Das letzte Salz ist also hinsichtlich der Form und, wie man weiter unten sehen wird, auch hinsichtlich der Zusammensetzung, dasselbe Bicarbonat, als das erste (welches nur 1 Aeq. Krystallwasser enthält).

No. 3. Ich habe auch versucht, das Bicarbonat des Ammoniaks darzustellen, welches nach Rose mit dem zweifach-kohlensauren Kali isomorph sein soll. Wendet man jedoch die zur Darstellung dieses Salzes von ihm empfohlene Methode, die Fällung durch Alkohol an, so erhält man stets nur Krystalle, die mit denen unter No. 1 identisch und die folglich mit den schiefen Krystallen des zweifach-kohlensauren Kalis nicht zu vergleichen sind.

No. 4. Um endlich auf anderem Wege die Verbindung Rose's mit $^3/_2$ Aeq. Wasser zu erhalten, habe ich, wie er es vorschreibt, käufliches kohlensaures Ammoniak aus

zuvor erhitzten Lösungen krystallisiren lassen. Ich habe dabei gefunden, dass ein Irrthum leicht möglich ist, denn die Krystalle, die man so erhält, haben ein ganz anderes Ansehen; allein die Flächen sind nur anders ausgebildet, sie sind aber eben so wie die Winkel dieselben.

In einem einzigen Falle, indem ich die Umwandlung des Sesquicarbonats in Bicarbonat in einer abgesperrten und feuchten Atmosphäre beobachtete, habe ich die krystallinischen Massen des Sesquicarbonats sich ändern sehen; neue Flächen traten auf der Oberfläche hervor und es blieb reines Bicarbonat. Ich habe nur einen unter diesen Krystallen finden können, bei welchem sich die Neigung der Flächen auf ein schiefes Prisma beziehen liess, und wo man eine Isomorphie mit zweifach-kohlensaurem Kali annehmen konnte. Aber ich habe diese unvollständigen Messungen nicht wiederholen können.

Die analytischen Resultate, welche ich von den erwähnten Salzen erhalten habe, sind folgende.

	No. 1.		No. 2.	No. 3.	No. 4.
	a.	b.			
Wasser	185,5	232,8	143,9	126,1	250,9
Ammoniak	169,4	211,7	139,3	111,0	
Kohlensäure	442,7	546,3	358,4	288,9	317,9
	797,6	990,8	641,6	526,0	568,8
	Ueberschuss 2	0	Verlust 1,7	0	Verlust 1,5

Dies giebt in Procenten:

	No. 1.		No. 2.	No. 3.	No. 4.
	a.	b.			
Wasser	23,2	23,5	22,4	23,8	44,1
Ammoniak	21,2	21,4	21,7	21,2	
Kohlensäure	55,5	55,1	55,9	55,0	55,9
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Dies führt zu der Formel:

$$C_2O_4, NH_4O, HO.$$

$$2HO = 22,8$$
$$NH_3 = 21,5$$
$$2CO_2 = 55,7$$
$$100,0$$

Alle diese Salze sind demnach identisch.

Noch wollte ich mich überzeugen, dass das zweifach-kohlensaure Kali, welches aus einer Lösung von neutralem Carbonat, die man mit Kohlensäure sättigt, krystallisirt, identisch ist mit demjenigen, welches man auf gewöhnliche Weise durch Verdunsten einer Lösung von käuflichem neutralen Bicarbonat erhält. Bei den kleinen Krystallen, die ich erhielt, fehlte die Basis des schiefen Prismas; aber de Senarmont hat gewöhnliche und vollständig ausgebildete Krystalle gemessen; die Neigung der Flächen war dieselbe.

Die Analyse der Krystalle gab:

		Gefund.		Berechn.
Wasser	101,8	8,91	HO	8,98
Kohlensäure	250,5	21,93	CO_2	21,96
Kohlens. Kali	790,1	69,16	CO_2,KO	69,06
	1142,4	100,00		100,00
Verlust	1,7			

Die mitgetheilten Thatsachen beweisen, dass es nur zwei wasserhaltige kohlensaure Ammoniaksalze giebt, die als unbestreitbare Verbindungen angesehen werden müssen.

$3CO_2, 2NH_4O, 3HO$ Rhombische Prismen (analog dem Natronsalz).

$2CO_2, NH_4O, HO$ Rhombische Prismen (analog dem zweifach-kohlensauren Kali).

Diese Analogien bestehen hinsichtlich der Zusammenmensetzung, nicht hinsichtlich der Krystallform. Wahrscheinlich wird man jedoch später finden, dass sowohl das zweifach-kohlensaure Kali als auch das zweifach-kohlensaure Ammoniak dimorph sind.

VII.
Ueber die Auffindung von Kobalt und Nickel in einigen eisenhaltigen Wässern.

Von

Ossian Henry.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. série t. XXIV, p. 305.)

Mazade hat in den eisenhaltigen Wässern von Neyrac (Ardèche) und in ihrem ockerigen Absatze mehrere Substanzen entdeckt, deren Vorkommen in Mineralwässern bisher unbekannt war, nämlich Titanoxyd, Zirkonerde, Kobalt und Nickel. Um hierüber weiteren Aufschluss zu erhalten, habe ich sowohl das Mineralwasser als auch die ockerigen Bodensätze desselben genauer untersucht, und darin die Gegenwart des Nickel, Kobalt und Titanoxyds entschieden, die der Zirkonerde mit weniger Sicherheit nachgewiesen.

Zunächst habe ich mich nach einer Methode umgethan, die Kobalt und Nickel unzweifelhaft erkennen lässt.

Behandelt man Eisensesquioxydhydrat, Nickeloxydhydrat und Kobaltoxydhydrat mit kohlensäurehaltigem Wasser, so bleibt, wie ich mich überzeugt habe, das erste ungelöst; die beiden letzten aber werden sehr leicht aufgenommen. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia sind ebenfalls mehr oder minder löslich, und dasselbe gilt von den frisch gefällten Carbonaten des Baryts und Strontians. Dies vorausgesetzt, habe ich mir eine Lösung von reinem schwefelsauren Eisenoxydul bereitet, der ich sehr geringe Mengen von salpetersaurem Kobalt- und Nickeloxyd zufügte; das Gemisch versetzte ich mit einem ziemlichen Ueberschuss von reinem kohlensauren Natron. Der Niederschlag wurde längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, und in einer Flasche heftig geschüttelt bis er eine vollkommen ocker- oder rostgelbe Farbe angenommen hatte. Nachdem er mit destillirtem Wasser gewaschen, wurde er in einer Flasche mit viel kohlensaurem Wasser

behandelt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfhydrat versetzt; es bildete sich bald eine anfangs graue dann schwarz werdende Trübung, und bei wiederholtem Umschütteln setzte sich nach einigen Tagen ein Niederschlag auf dem Boden des Gefässes ab.

Dieser Niederschlag enthält das Kobalt und das Nickel als Schwefelmetalle. Ich löste ihn nach dem Auswaschen in Königswasser, verdampfte die überschüssige Säure, löste wieder in Wasser, entfernte den ausgeschiedenen Schwefel und setzte zur Lösung reines kohlensaures Natron, um die Metalle in Carbonate und dann durch Oxalsäure nach Laugier's Methode in oxalsaure Salze zu verwandeln. Die oxalsauren Salze des Kobalt und Nickel sind kaum löslich, wenn die Flüssigkeiten *schwach sauer* sind, (im entgegengesetzten Falle sättigt man sie mit wenig zweifach kohlensaurem Kali oder Natron). Ich sammelte die oxalsauren Salze, behandelte sie mit viel überschüssigem Ammoniak, filtrirte und überliess das Filtrat an einem warmen Orte der freiwilligen Verdunstung. — Bekanntlich scheidet sich das oxalsaure Nickeloxyd-Ammoniak, indem es das überschüssige Ammoniak verliert, als schmutzig apfelgrünes Pulver aus; das Kobaltdoppelsalz bleibt dagegen in Lösung und färbt dieselbe rosa oder röthlich, wenn das Metall in einigermaassen beträchtlicher Menge vorhanden ist.

Beide oxalsaure Salze wurden in der Hitze mittelst kohlensauren Alkalis zersetzt, jeder der erhaltenen Niederschläge wurde mit Borax behandelt und stark geglüht oder geschmolzen. Das Nickel gab ein schmutzig grünliches Glas, das Kobalt bald ein blaues oder violettes, bald nur ein rosa gefärbtes, wenn eine Spur Eisen zugegen war.

Um diese Methode zur Auffindung von Kobalt und Nickel in den eisenhaltigen Mineralwässern oder ihren ockerigen Bodensätzen anzuwenden, verfährt man folgendermaassen:

Man fügt zu einer grossen Menge Mineralwasser einen geringen Ueberschuss von kohlensaurem Natron, lässt den Niederschlag an der Luft sich bilden um das Eisen vollständig zu oxydiren; und nimmt darauf den Niederschlag

oder die Niederschläge, welche man in den Bassins der Quellen gesammelt hat; behandelt sie mit Salzsäure, und entfernt durch Abdampfen das Titanoxyd und die Zirkonerde, wenn sie vorhanden sind, sowie den Sand und den grössten Theil der Kieselsäure. Die verdünnte Lösung enthält vorzüglich Thonerde, Kalk, Magnesia, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel.

Man setzt von Neuem kohlensaures Natron hinzu, und behandelt den Niederschlag lange Zeit an der Luft mit viel Wasser. Nachdem er vollständig oxydirt und gewaschen ist, bringt man ihn mit kohlensaurem Wasser in Berührung, welches nur die kohlensauren Salze der Erden, des Kobalts und des Nickels merklich aufnimmt. Man filtrirt und leitet in das Filtrat einen Strom Schwefelwasserstoffgas oder setzt Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium hinzu.

Die schwarzen oder schwärzlichen Niederschläge von Schwefelnickel und Schwefelkobalt scheiden sich oft sehr langsam aus; man filtrirt und wäscht sie mit ein Wenig kohlensaurem Wasser, behandelt sie dann mit Königswasser und verfährt nun weiter wie mit dem künstlichen Gemenge.

Mittelst dieser Methode habe ich in ziemlich viel ockerigen Bodensätzen von Mineralquellen die Gegenwart von Kobalt und Nickel mehr oder weniger deutlich nachgewiesen, die des einen oft bestimmter als die des andern, und ich glaube, dass diese Metalle ziemlich häufig neben Eisen und Mangan vorkommen. Ueberhaupt scheint mir ein gewisses Zusammenauftreten verschiedener Körper sehr häufig zu sein, so dass man aus der Anwesenheit des einen auf die des andern schliessen kann. Ein Beispiel geben Arsenik und Mangan, welche sehr gewöhnliche Begleiter des Eisens sind, ein anderes bieten die schwefelsauren Salze des Kalks, der Magnesia und des Natrons; Jod und Brom bei Gegenwart des Chlornatriums u. a. m.

VIII.
Ueber die Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit der Thonerde.

Von

H. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Bei der Mischung von kalt bereiteten Lösungen von Kali-Alaun und von neutralem borsauren Natron ($\dot{N}a\dddot{B}$), letzteres in einem Ueberschusse angewandt, erhält man einen sehr voluminösen Niederschlag, welcher von ähnlicher Zusammensetzung wie der ist, der durch borsaures Natron in einer Eisenoxydlösung erzeugt wird. Wird er nicht ausgewaschen, sondern unmittelbar nach dem Filtriren zwischen Fliesspapier gepresst, so besteht er wensentlich aus $3(\ddot{A}l\dddot{B} + \dot{H}) + (\dot{N}a\dddot{B} + 2\dot{H})$, gemengt mit etwas schwefelsaurem Kali. Dass in dieser Fällung das neutrale borsaure Natron wirklich eine chemische Verbindung mit der borsauren Thonerde bildet, geht daraus hervor, dass es in derselben keine Kohlensäure anzieht.

Es sind aber in dieser Verbindung die Salze mit so schwacher Verwandtschaft mit einander verbunden, dass schon durch blosses Auswaschen vermittelst kalten Wassers dieselbe aufgehoben werden kann. Das Wasser entzieht der Verbindung das borsaure Natron gänzlich, und der borsauren Thonerde die Hälfte der Borsäure. Denn nach dem Auswaschen hat die Verbindung die Zusammensetzung $(\ddot{A}l\dddot{B} + 2\dot{H}) + \dot{H}_3\ddot{A}l$.

Wird statt des einfach-borsauren Natrons das zweifach-borsaure Natron zur Fällung von Kali-Alaun angewandt, fügt man es im Ueberschuss hinzu, und vermischt die Lösungen der Salze kalt mit einander, so erhält man einen sehr voluminösen Niederschlag, der zweifach-borsaures Natron, und eine borsaure Thonerde enthält, welche mehr Borsäure hat als die, welche durch den neutralen Borax

gefällt worden ist. Bei 100° getrocknet ist die Zusammensetzung der Fällung $4(\ddot{A}l\dddot{B}_2 + 3\dot{H}) + \dot{H}_3\ddot{A}l + (\dot{N}a\dddot{B}_2 + 5\dot{H})$ gemengt mit einem Atom $\dot{N}a\dddot{S}$, oder statt dessen mit $\dot{K}\dddot{S}$. Wenn es anstössig erscheinen sollte, die borsaure Thonerde $\ddot{A}l\dddot{B}_2$ neben dem Thonerdehydrat $\dot{H}_3\ddot{A}l$ in der Verbindung anzunehmen, so kann die Zusammensetzung des Niederschlags auch durch $3(\ddot{A}l\dddot{B}_2 + 4\dot{H}) + 2(\ddot{A}l\dddot{B} + \dot{H}) + (\dot{N}a\dddot{B}_3 + 5\dot{H})$ ausgedrückt werden.

Durchs Auswaschen vermittelst kalten Wassers verliert die Verbindung das zweifach-borsaure Natron und die borsaure Thonerde $^7/_{12}$ ihres Gehaltes an Borsäure. Nach dem Trocknen bei 100° hat die ausgewaschene Verbindung die Zusammensetzung $2(\ddot{A}l\dddot{B} + 2\dot{H}) + \dot{H}_3\ddot{A}l$.

IX.

Analyse der Fahlerze von Poratsch bei Schmölnitz in Ungarn.

Von

Carl Ritter von Hauer.

(Im Auszuge aus dem Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt. 3. Jahrg. 1852. IV. Vierteljahr. S. 98.)

Bekanntlich sind seit den ersten Analysen von Klaproth mehrfache Untersuchungen von Fahlerzen veröffentlicht worden. Doch hat erst die von Heinrich Rose angegebene Methode für die Behandlung der Schwefelmetalle mit Chlor jene Genauigkeit der Analyse möglich gemacht, welche die wahre stöchiometrische Zusammensetzung dieses durch seine wechselnden Bestandtheile ausgezeichneten Minerals erkennen liess. Es wurden nunmehr nach diesem mehr oder minder modificirten Verfahren ausgeführte Analysen von Heinrich Rose, Kersten, Kudernatsch, Phillips, Bromeis, Scheidthauer u. s. w.

bekannt, welche die Vorkommen zahlreicher Fundorte und viele Varietäten derselben umfassen. In geringerer Anzahl sind jedoch, so weit mir bekannt, die Quecksilber-Fahlerze untersucht worden.

Es gehört hierher die Analyse des Vorkommens zu Poratsch in Ungarn, von Klaproth*) (vom selben Terrain, wie die hier beschriebenen); die Analyse des Vorkommens zu Kotterbach (unweit Poratsch) bei Iglo in Ungarn, von Scheidthauer**); das Vorkommen aus dem Auginathal bei Val di Castello in Toscana, untersucht von Kersten***); endlich das Quecksilber-Fahlerz von Schwatz in Tyrol, analysirt von Waidenbusch†).

Die Erze kommen bei Poratsch in Gängen vor, welche in der dort herrschenden Gebirgsart, Thonschiefer, aufsetzen und zwar nach dem Berichte Winkler's in bedeutender Mächtigkeit. Zufolge einer Manusript-Specialkarte des k. k. Schürfungs-Commissärs Herrn Prybila vom Jahre 1841, im Besitz der k. k. geologischen Reichsanstalt, ergiebt sich das Streichen der Gänge von Ost nach West, das ist von Kotterbach nach Poratsch. Dieselben werden nach Osten bei Poratsch von einer dichten, versteinerungslosen Kalkmasse abgeschnitten, und treten erst wieder eine Meile weiter südlich von Poratsch bei Göllnitz auf.

Dem äusseren Ansehen nach sind diese Fahlerze von dunkelgrauer Farbe, metallisch glänzend und von auffallend geringer Consistenz. Das Verhalten vor dem Löthrohr ist das bekannte, sie schmelzen leicht auf der Kohle und geben einen Beschlag von Antimonoxyd. In einem Kolben erhitzt geben sie metallisches Quecksilber, welches sich so bei hinreichender Hitze fast vollständig abdestilliren lässt. Noch leichter geschieht dies, wenn sie mit Eisenfeilspähnen gemengt, einer gleichen Behandlung unterworfen werden. Sie sind durch Königswasser schon

---

*) Handwörterbuch d. chem. Thl. d. Mineralogie v. Rammelsberg, S. 222.

**) Poggendorff, Annalen LVIII, 161.

***) Poggendorff, Annalen LVIX, 131.

†) Rammelsberg, IV. Supplement z. Handwörterbuch, S. 65.

bei gewöhnlicher Temperatur zersetzbar. Die qualitative Analyse ergab: Schwefel, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Antimon und sehr geringe Quantitäten von Arsen und Silber.

Zur Ermittlung der relativen Gewichtsmengen der einzelnen Bestandtheile wurde eine zweifache Methode gewählt und zwar auf nassem Wege und durch unmittelbare Behandlung mit Chlor.

Eine Menge von 1 — 2 Grammen wurde mit der bekannten Vorsicht in Königswasser gelöst, dass zuerst Salpetersäure, und wenn die heftige Einwirkung derselben nachgelassen, Chlorwasserstoffsäure in Ueberschuss zugesetzt und so lange bei gelinder Wärme digerirt wurde, bis der Schwefel von gelber Farbe ausgeschieden und die Salpetersäure möglichst zerstört wurde. Die Lösung wurde mit Weinsteinsäure versetzt, verdünnt, von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und nach Fällung des zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels durch Chlorbaryum und Entfernung des überschüssigen Baryts durch verdünnte Schwefelsäure, mit Ammoniak gesättigt, mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzt und durch längere Zeit in einem verkorkten Kolben bei gelinder Wärme digerirt. Nach dem Abfiltriren der hierdurch gefällten Schwefelmetalle: Kupfer, Eisen und Quecksilber von dem in Lösung befindlichen Schwefelantimon und Arsen, wurden letztere im Filtrat durch tropfenweises Zusetzen verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaction, gefällt, auf ein gewogenes Filter gebracht und im Wasserbade so lange getrocknet, bis das Gewicht constant blieb.

Eine gewogene Menge davon wurde in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali gelöst und durch Bestimmung des in dieser Menge enthaltenen Schwefels das Gewicht des Antimons und Arsens auf indirectem Wege gefunden. Eine zweite Partie wurde in einer tarirten Glasröhre durch Erhitzen unter Darüberleiten von Wasserstoffgas zu metallischem Antimon reducirt und als solches durch Wiederwägen der Glasröhre direct bestimmt. In einer dritten Partie endlich wurde versucht, das Arsen nach der von Levol angegebenen Methode als arseniksaure Ammoniak-Magnesia zu bestimmen, doch war die

Menge desselben zu gering, um bei der zur Untersuchung angewandten ursprünglichen Quantität des Minerals den Niederschlag in wägbarer Form zu erhalten.

Das Filter mit dem darauf befindlichen Schwefelkupfer, Eisen und Quecksilber wurde mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali behandelt, filtrirt, Kupfer und Quecksilber gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, so viel wie möglich gleichmässig gemengt und auf ein gewogenes Filter von dem in Lösung befindlichen Eisen abfiltrirt, welches letztere durch Salpetersäure oxydirt und mit Ammoniak gefällt wurde. Von dem auf dem Filter befindlichen und bei 100° getrockneten Schwefelkupfer und Quecksilber wurde eine dem Gewicht nach bestimmte Quantität behufs der Trennung in einer Kugelröhre von Glas in einem Strome von Chlorgas erhitzt. Das sonach in der Vorlage in Lösung erhaltene Quecksilberchlorid wurde, nach Entfernung des ausgeschiedenen Schwefels, durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, auf einem gewogenen Filter bei 100° getrocknet und dem Gewichte nach bestimmt, dann zur Controle nochmals gelöst, durch chlorsaures Kali oxydirt, mit Zinnchlorür reducirt und als metallisches Quecksilber gewogen.

Das in der Glaskugel befindliche Gemenge von Kupfer-Chlorür und Chlorid wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, durch Kali gefällt und als Kupferoxyd gewogen.

Nach dieser angeführten Methode sind die Analysen No. III. und IV. ausgeführt. Bei No. I. und II. geschah die Zersetzung unmittelbar durch Chlor. Eine gleiche Quantität des Minerals wurde in einer mit einer aufgeblasenen Kugel versehenen Glasröhre in einer Atmosphäre von Chlorgas erwärmt. In zwei Stunden war die völlige Umwandlung der Schwefelmetalle in Chloride bewerkstelligt und es genügte, nur so viel Wärme anzuwenden, als erforderlich war, um die flüchtigen Chloride in die Vorlage überzutreiben. Doch befand sich stets auch eine geringe Quantität des Eisenchlorides bei denselben. Der Schwefel löste sich bei diesem Verfahren vollkommen, und konnte seiner ganzen Menge nach als schwefelsaurer Baryt bestimmt werden. Im Filtrat davon wurde Antimon und

Quecksilber gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, zur Trennung von dem mit überdestillirten Eisenchloride, und auf ein gewogenes Filter gebracht. Nach hinlänglichem Auswaschen mit Wasser, welchem Schwefelwasserstoffwasser beigemengt war, wurden diese Metalle auf dem Filter mit Schwefelammonium längere Zeit digerirt, zu welchem Zwecke der Trichter an seiner Spitze mit einem Korke verschlossen worden war. Nachdem Antimon so wie der allenfalls überschüssige Schwefel aufgelöst waren, wurde die Flüssigkeit ablaufen gelassen, das darin in Lösung befindliche Schwefelantimon durch eine verdünnte Säure gefällt und gleich dem auf dem Filter zurückgebliebenen Schwefelquecksilber wie oben erwähnt behandelt und weiter untersucht. Die kleine Menge des Eisens wurde hier wegen der Gegenwart der Weinsteinsäure durch Schwefelammonium gefällt, dann wieder gelöst, oxydirt und durch Ammoniak gefällt. Im Uebrigen blieben die Bestimmungsmethoden dieselben, wie bereits erwähnt.

Da diese Fahlerze mitunter mit feinem Quarzsande so gemengt sind, dass eine vollständige mechanische Trennung nicht möglich war, so wurde der Letztere nach der Lösung abfiltrirt, dem Gewichte nach bestimmt, und von der zur Untersuchung angewandten Menge in Abzug gebracht.

Den Gehalt des Silbers dem Gewichte nach zu bestimmen war bei diesem Gange der Analyse nicht möglich. Weder quantitativ noch qualitativ konnte bei der angewendeten Menge des Minerals von 1 — 2 Grammen auch nur eine Spur entdeckt werden. Namentlich bei der Behandlung mit Chlor hätte dasselbe in der Glaskugel als Chlorsilber zurückbleiben müssen. Es haben bereits Malaguti und Durocher*) gezeigt, wie auf nassem Wege die Nachweisung kleiner Mengen von Silber nicht möglich sei, während dagegen ein 0,000062 Grm. schweres Blättchen Silber mit 30 Grm. Blei auf der Capelle abgetrieben nicht verschwinde. Zudem hat auch Pierre die Löslichkeit des

*) *Compt. rend. XXIX, p. 689.*

Chlorsilbers in Chlorwasserstoffsäure nachgewiesen*). Es wurde demnach die Menge des Silbers in einer besonderen Probe nach der hüttenmännischen Methode ermittelt, und hierzu eine Quantität von ungefähr 5 Grm. des ungerösteten Erzes angewendet. Die gefundene Menge beträgt bei den an Silber reichsten etwas über 0,1 p. C., also in der zur Analyse genommenen Quantität etwas über ein oder zwei Milligramm.

Noch muss einer Erscheinung erwähnt werden, die sich bei der Analyse ergab; wenn man, ohne Weinsteinsäure zuzusetzen, die Lösung des Minerals in Königswasser mit Wasser verdünnte, so enthielt der bekannte weisse milchigte Niederschlag des Antimons stets auch eine Quantität des im Erze befindlichen Eisens. Es konnte dieser Gehalt des Eisens leicht nachgewiesen werden, wenn man den Niederschlag abfiltrirte, so lange auswusch, bis das Filtrat keine Reaction auf Eisen mehr gab, und denselben dann neuerdings löste. Die Menge des in dieser Lösung befindlichen Eisens war nicht unbeträchtlich. Doch dürfte das von Heinrich Rose angedeutete theilweise Mitgerissenwerden eines in Lösung befindlichen Körpers durch den Niederschlag eines andern der gefällt wird, Ursache dieser Erscheinung sein.

Die der Analyse unterworfenen Erze sind folgende:

No. I. Zawatkaer Terrain aus Apollonia.
No. II. Poratscher Terrain. Andrei Berghandlung.
No. III. „ „ Gustav Friderici.
No. IV. „ „ Heiligen Geist Transaction.
No. V. „ „ Rothbauer Stollen.

Es sind in 100 Theilen enthalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Schwefel	25,90	19,38	24,37	24,89	22,00
Kupfer	36,59	34,23	30,58	32,80	39,04
Eisen	7,11	9,46	1,46	5,85	7,38
Quecksilber	3,07	3,57	16,69	5,57	0,52
Antimon	26,70	33,33	25,48	30,18	31,56
Arsen	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Summa	99,37	99,97	98,58	99,29	100,50

*) Jahresberichte von Liebig, Kopp und Wöhler, 1847 bis 1848, S. 450.

Der bei der besonderen Probe auf hüttenmännischem Wege gefundene Gehalt an Silber ist:

I.	II.	III.	IV.	V.
0,11	0,10	0,09	0,07	0,12 p. C.

Die specifischen Gewichte sind folgende, als das Mittel von je zwei Bestimmungen:

I.	II.	III.	IV.	V.
4,605	3,762	5,107	4,733	4,582

Bezüglich der Vergleichung der gefundenen procentischen Zusammensetzung mit den für Fahlerze im Allgemeinen aufgestellten Formeln, eignen sich die Analysen No. I., III. und IV. ziemlich annähernd der von Gmelin*) angegebenen allgemeinen Formel:

$$4MS, RS_3 + 4M_2S, RS_3$$

in welcher MS gleich Einfach Schwefel-Eisen, -Kupfer und -Quecksilber, M_2S Halb-Schwefelkupfer und RS_3 dreifach Schwefelantimon zu setzen sind, und es ergiebt sich die Berechnung folgendermassen:

I.

Atome.			Berechn.	Gefund.
Fe	8	224	6,42	7,11
Hg	1	100	2,90	3,07
Cu	7+22	1236,3	35,44	36,59
Sb	8	1032	29,58	26,70
S	56	896	25,66	25,90
		3488,3	100,00	99,37

II.

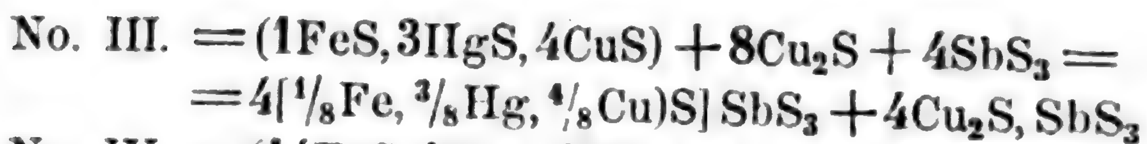
Atome.			Berechn.	Gefund.
Fe	1	28	1,45	1,46
Hg	3	300	15,57	16,69
Cu	4+16	634	32,91	30,58
Sb	4	516	26,78	25,48
S	28	448	23,29	24,37
		1926	100,00	98,58

Atome.			Berechn.	Gefund.
Fe	14	392	5,86	5,85
Hg	4	400	5,98	5,57
Cu	12+60	2282,4	34,12	32,80
Sb	15	1935	28,90	30,18
S	105	1680	25,14	24,89
		6689,4	190,00	99,29

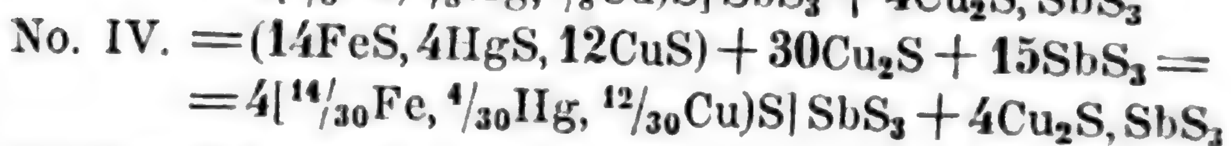
$$\text{No. I.} = (8FeS, 1HgS, 7CuS) + 16Cu_2S + 8SbS_3 =$$
$$= 4[(^8/_{16}Fe, ^1/_{16}Hg, ^7/_{16}Cu)S]\, SbS_3 + 4Cu_2S, SbS_3$$

---

*) L. Gmelin Hdb. d. Chem. 4. Aufl., 3. Bd. S. 463.



No. III. $= (1FeS, 3HgS, 4CuS) + 8Cu_2S + 4SbS_3 =$
$= 4[{}^1/_8Fe, {}^3/_8Hg, {}^4/_8Cu)S]\, SbS_3 + 4Cu_2S, SbS_3$



No. IV. $= (14FeS, 4HgS, 12CuS) + 30Cu_2S + 15SbS_3 =$
$= 4[{}^{14}/_{30}Fe, {}^4/_{30}Hg, {}^{12}/_{30}Cu)S]\, SbS_3 + 4Cu_2S, SbS_3$

Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass betreff der Gewinnung des Kupfers aus diesen Erzen, nach der von Germain Barruel erwähnten Methode*) versucht wurde, dasselbe durch Ammoniak auszuziehen, allein auch nach einer durch 8 Tage fortgesetzten Behandlung gelang es nur wenige Procente Kupfer in Lösung zu erhalten. Es scheinen daher nicht alle Kupfererze für diese Methode der Gewinnung geeignet zu sein.

X.

Ueber die Bildung des Ozons durch Zersetzung des Wassers bei niedrigen Temperaturen.

Von

Soret.

(Compt. rend. t. XXXVIII, p. 445.)

Bei Versuchen, in welchen ich ein in einem Gemische von Eis und Kochsalz erkaltetes Voltameter anwendete, beobachtete ich, dass das Gas, welches sich entwickelte, und welches die Trockenröhren durchstreichen musste, die Caoutchoucröhren, welche die verschiedenen Theile des Apparats verbanden, sehr schnell angriff und durchlöcherte. Wurde das Voltameter nicht erkaltet, so widerstand das Caoutchouc dem Gase vollständig. Diese ätzende Wirkung war, wie mir schien, der Gegenwart einer beträchtlichen Menge von Ozon zuzuschreiben, die sich bildet,

*) Dies. Journ. Bd. LVII, S. 122.

wenn man Wasser durch den Volta'schen Strom bei niedriger Temperatur zersetzt.

Ich habe versucht, diese Menge auf folgende Weise zn bestimmen. Das Ozon besitzt wie das Chlor die Eigenschaft, arsenige Säure in Arseniksäure zu verwandeln. Hat man nun eine titrirte Lösung von arseniger Säure von der Beschaffenheit, dass 1 Liter Chlor nöthig ist, um 1 Liter derselben vollkommen in Arseniksäure umzuwandeln, und nimmt man von selbiger 50 Cub.-Centimeter, und leitet in diese das Gas der Säule, so wird das im Gas enthaltene Ozon die Oxydation eines Theils der arsenigen Säure bewirken. Um die Menge der umgewandelten Säure zu bestimmen, braucht man nur die Menge von unterchlorigsaurem Kalk, welche erforderlich ist, um die Oxydation der arsenigen Säure zu vervollständigen, mit derjenigen Menge von unterchlorigsaurem Kalk zu vergleichen, welche nöthig ist, um 50 C.-C. der Normalflüssigkeit in Arseniksäure umzuwandeln.

Sei N die Anzahl Cub.-C. einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk, die zu 50 Cub.-C. der Normalflüssigkeit gesetzt werden mussten, um sie in Arseniksäure umzuwandeln, welche Umwandlung durch die Entfärbung eines Tropfens Indigolösung angezeigt wird.

Sei ferner N' die Anzahl Cub.-C. derselben Lösung von unterchlorigsaurem Kalk, die nöthig war, um die Entfärbung eines Tropfens Indigo in den 50 Cub.-C. arseniger Säure herbeizuführen, welche durch die Einwirkung des Ozons schon theilweise oxydirt waren.

Dann wird die Menge Ozon, welche absorbirt worden ist, dieselbe Wirkung hervorgebracht haben, als x Cub.-C. Chlor, wenn x durch die Proportion:

$$N : N - N' = 50 \text{ Cub.-C} : x$$

gegeben ist; und wenn man annimmt, dass 1 Cub.-C. Ozon äquivalent mit 2 Cub.-C. Chlor ist, so wird $\frac{x}{2}$ die Anzahl der Cub.-C. des Ozons ausdrücken.

Bei dieser Methode muss man natürlich alle Vorsichtsmaassregeln anwenden, die bei den chlorometrischen Versuchen zu beobachten sind.

Um aber das Verhältniss zwischen der Menge des Ozons und der Menge des entwickelten Sauerstoffgases zu finden, muss man das Volumen des gebildeten Knallgases messen. Zu dem Zwecke habe ich zwei Voltameter angewendet, welche von demselben elektrischen Strom durchlaufen wurden. Das eine war mit einem Ableitungsrohr versehen, welches das Gas in einen graduirten Recipienten führte, der über dem Wassergefäss stand. Da die beiden Voltameter wenigstens sehr nahe dieselbe Quantität Gas entwickeln, kann man die Menge des im andern Apparate entwickelten Sauerstoffs schätzen. Das Gas, welches aus dem zweiten Voltameter hervorging, wurde durch eine Glasröhre auf den Boden eines Probirglases geführt, in welchem sich die 50 Cub.-C. der chlorometrischen Flüssigkeit befanden. Diese Glasröhre war am Ende umgebogen, und die entweichenden Gasblasen gingen in einen in die Flüssigkeit getauchten Trichter. Der ausgezogene Theil des Trichters war so umgebogen, dass das Gas noch ein zweites Mal durch die arsenige Säure streichen musste. Trotzdem besass das entweichende Gas noch den Geruch nach Ozon, und es schien, als entginge noch eine ziemlich bedeutende Menge der Einwirkung der arsenigen Säure. Die Resultate, die ich angeben werde, sind also nicht Maxima der Bestimmungen.

Die Flüssigkeit in den Voltametern war reine Schwefelsäure, die mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Wasser verdünnt war, ausser in zwei Versuchen, bei welchen Chromsäure angewendet wurde. Bei den ersten Versuchen bestand das Voltameter aus einer ziemlich kleinen Flasche, so dass es sich durch den Strom schnell erwärmte und schwer bei niedriger Temperatur erhalten werden konnte.

Ein oder zwei Versuche wurden ausgeführt, ohne das Voltameter abzukühlen, bei den übrigen war dasselbe mit einer Mischung von Eis und Kochsalz oder Chlorcalcium umgeben. Die Resultate der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser.

	Bezeichnung des Voltameters.	Dauer der Entwickelung.	N.	N'	Volumen des entwickelten Gases.	Menge des Ozons, welches der Sauerstoff mit sich führte.	Bemerkungen über die Temperatur.
			Dcm.	Dcm.	C.-C.		
1	Kleines Voltameter	1h,52m	127,5	127,0	666 ungefähr	unmerklich	ohne Abkühlung d. Voltameters.
2	„ „	2,45	128,5	128,8	1500 „	„	„ „ „ „
3	„ „	1,0	128,0	126,1	731,64	0,00032	sehr wenig abgekühlt.
4	„ „	3,55	128,1	121,2	1461,16	0,00092	wenig abgekühlt.
5	Etwas grösseres Voltam.	—	84,0	74,0	1263,16	0,00236	abgekühlt mit Eis und Kochsalz.
6	idem	—	84,0	72,0	1166,89	0,00351	idem.
7	Kleines Voltameter.	2,5	102,1	84,3	1488,471	0,00293	die Temperatur war am Ende des Versuchs noch über 0°.
8	Grosses „	0,50	102,5	87,7	737,47	0,00489	die Temperatur war am Ende des Versuchs —7°.
9	„ „	2,15	102,8	95,1	1445,5	0,00129	ohne abzukühlen; d. Temperatur war am Anfange +6°.
10	„ „	2,55	202,25	157,3	1451,48	0,00383	bei — 13,3° am Anfange, und — 6° am Ende.

Chromsäure, mit Wasser verdünnt.

11	Kleines Voltameter.	4,15	101,3	97,0	1462,37	0,000758	unter Abkühlung.
12	„ „	3,35	101,8	99,0	1444,43	0,000306	ohne „

Diese Methode ist empfindlich, aber wenig genau, da, wie ich schon bemerkte, ein Theil des Ozons der Absorption entgeht.

Noch muss ich jedoch hinzufügen, dass ich, als ich versuchte, die Menge des Ozons durch Absorbiren mittelst Jodkalium zu bestimmen, durchaus keine Volumverminderung des Gases beobachten konnte, obgleich das Voltameter abgekühlt wurde und der Apparat gestattete, eine Volumverminderung von $^1/_{1000}$ mit Sicherheit zu erkennen. Es ist möglich, dass der organische, in dem Wasser der Wanne suspendirte Staub in diesem Falle den grössten Theil des Ozons absorbirt.

XI.

Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf die ammoniakalischen Basen.

Von

A. Cahours und **Cloez.**

(*Compt. rend. t.* XXXVIII, p. 354.)

Hofmann hat in seiner Arbeit über das Anilin gezeigt, dass durch die gegenseitige Einwirkung des Anilins und gasförmigen Chlorcyans ein einziges Produkt gebildet wird, nämlich das Hydrochlorat einer Basis, welche das doppelte Aequivalent des Anilins enthält, in dem ein Molekül Wasserstoff durch ein Molekül Cyan vertreten ist. Er hat diese Basis Melanilin genannt.

Die Reaction erklärt sich leicht durch folgende Gleichung:

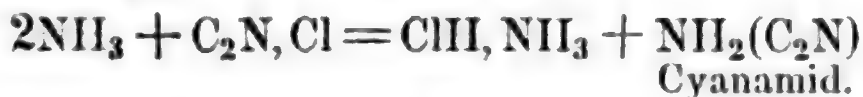
$$2(C_{12}H_7N) + C_2N, Cl = ClH, C_{24}H_{13}(C_2N)N_2$$

Melanilin.

Ferner fanden Cloëz und Cannizzaro, dass, wenn man zu vollkommen wasserfreiem Aether ein Gemisch von Ammoniak und Chlorcyan (beide gut getrocknet) bringt, zwei verschiedene Produkte erhalten werden, nämlich

Salmiak, welcher sich absetzt, und Cyanamid, welches in dem Aether gelöst bleibt; der Aether kann durch Destillation entfernt werden.

Die Bildung dieser Produkte erklärt sich durch folgende Gleichung:



$$2NH_3 + C_2N,Cl = ClH,NH_3 + \underset{\text{Cyanamid.}}{NH_2(C_2N)}$$

Es war nun interessant, zu untersuchen, ob das Ammoniak eine Ausnahme von den gepaarten ammoníakalischen Basen erleide, oder ob nur das Anilin hier ein abweichendes Verhalten zeige. Um hierüber zu entscheiden, haben wir die Untersuchungen vorgenommen, deren Resultate wir jetzt in der Kürze mittheilen.

Leitet man reines und gut getrocknetes Chlorcyangas in eine wasserfreie ätherische Lösung von Anilin, und kühlt das Gefäss durch gestossenes Eis ab, so bildet sich bald ein krystallinischer Niederschlag, der sich allmählich vermehrt, und aus vollkommen reinem Hydrochlorat des Anilins besteht. Wird die durch Filtriren von Krystallen befreite ätherische Lösung im Wasserbade der Destillation unterworfen, so entweicht der Aether vollkommen und es bleibt eine zähe, beim Erkalten fest werdende Masse zurück. Dieselbe ist röthlich gefärbt und besitzt das Ansehen des Colophoniums, welchem sie hinsichtlich der Zerreiblichkeit, dem muschligen Bruch und der Durchsichtigkeit gleicht. In der Wärme wird sie unter Bildung verschiedener Produkte vollständig zersetzt; sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Setzt man zu der ätherischen oder alkoholischen Lösung Wasser, so bildet sich sogleich eine zähe Masse, die sich allmählich in ein krystallinisches Produkt umwandelt. Dies ist Anilinharnstoff.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,420 Grm. Substanz gaben 0,198 Grm. Wasser und 1,092 Grm. Kohlensäure.

II. 0,461 Grm. Substanz gaben 0,215 Grm. Wasser und 1,234 Grm. Kohlensäure.

III. 0,516 Grm. Substanz gaben 106 C.-C. Stickstoff (bei 14° C. und 761 Mm. Druck).

Dem entsprechen in Procenten:

	I.	II.	III.	Berechnet.		
Kohlenstoff	70,91	71,13	—	C_{14}	84	71,18
Wasserstoff	5,23	5,17	—	H_6	6	5,08
Stickstoff	—	—	24,15	N_2	28	23,74
					118	100,00

Das Anilin verhält sich also unter diesen Umständen vollkommen wie Ammoniak. In der That hat man

$$2(C_{12}H_7N) + C_2N, Cl = ClH, C_{12}H_7N + C_{12}H_6N(C_2N)$$

Cyananilid.

Bringt man das Hydrochlorat des Anilin und in Alkohol gelöstes Cyananilid nach gleichen Aequivalenten zusammen und erhitzt das Gemisch einige Zeit im Wasserbade, so erhält man ein krystallinisches Produkt, aus welchem Ammoniak keinen flüssigen, wohl aber einen festen Körper ausscheidet, welcher alle Eigenschaften des Melanilin besitzt. Das Melanilin muss also aus einer gepaarten Verbindung von Anilin mit Cyananilid betrachtet werden, welche sich immer bildet, wenn die Temperatur während der Reaction steigt.

Das Toluidin und das Naphtalidam liefern ganz ähnliche Resultate, wie das Anilin.

Aethylanilin giebt, auf gleiche Weise behandelt, das Hydrochlorat des Aethylanilin und eine klare Flüssigkeit, die ohne Zersetzung flüchtig ist, bei 271° siedet und deren Zusammensetzung ausgedrückt wird durch die Formel:

$$C_{18}H_{10}N_2 = C_{16}H_{10}N(C_2N).$$

Diese Verbindung ist demnach als Cyanäthylanilid zu betrachten; sie verhält sich wie eine schwache Basis, ihr Hydrochlorat giebt mit Platinchlorid eine in grossen orangerothen Prismen krystallisirende schöne Verbindung.

Methylanilin und Amylanilin verhalten sich ganz ähnlich.

Die Derivate des Ammoniaks, in denen zwei Aequivalente Wasserstoff durch zwei Aequivalente einer binären Gruppe Aethyl, Methyl, Phenyl vertreten sind, unterscheiden sich also von denjenigen, in welchen nur *ein* Aequivalent vertreten ist, wesentlich dadurch, dass die Cyanverbindungen derselben ohne Zersetzung flüchtig sind.

Es war von Wichtigkeit, von diesem Gesichtspunkte aus auch die Wurtz'schen und Hofmann'schen Verbindungen zu untersuchen, die dem Ammoniak noch näher stehen als das Anilin.

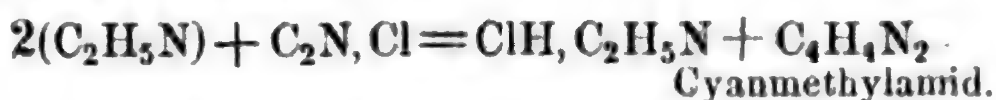
Wir haben sechs Verbindungen der Prüfung unterworfen, nämlich einerseits das Methyliak, Aethyliak und Amyliak, die Verbindungen gaben, welche denjenigen entsprachen, welche Ammoniak und Anilin lieferten, und andererseits das Diäthyliak, Methyläthyliak und Diamyliak, welche sich wie Aethylanilin verhielten.

Diese Körper sind schwache Basen und können mit concentrirten Säuren Verbindungen eingehen, welche durch einen Ueberschuss von Wasser zersetzt werden.

Aus den angeführten Thatsachen geht hervor, dass das Ammoniak und die Basen, die aus demselben entstehen, wenn der Wasserstoff durch verschiedene binäre Gruppen (Methyl, Aethyl, Amyl etc.) vertreten wird, unter Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan eine Reaction geben, welche durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt wird:

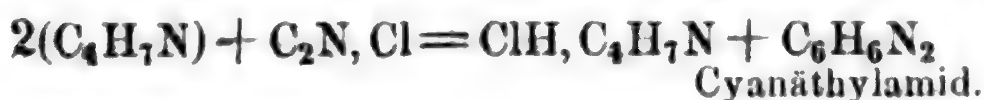
$$2(C_mH_nN) + C_2NCl = ClH, C_mH_nN + C_{m+2}H_{n-1}N_2.$$

Man hat demnach:



$$2(C_2H_5N) + C_2N, Cl = ClH, C_2H_5N + C_4H_4N_2$$

Cyanmethylamid.

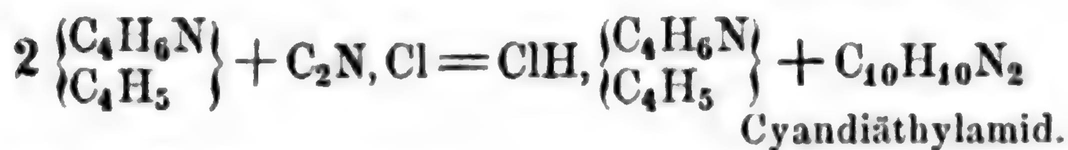


$$2(C_4H_7N) + C_2N, Cl = ClH, C_4H_7N + C_6H_6N_2$$

Cyanäthylamid.

$$2(C_{10}H_{13}N) + C_2N, Cl = ClH, C_{10}H_{13}N + C_{12}H_{12}N_2$$

Cyanamylamid.



$$2\left\{\begin{matrix}C_4H_6N\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + C_2N, Cl = ClH, \left\{\begin{matrix}C_4H_6N\\C_4H_5\end{matrix}\right\} + C_{10}H_{10}N_2$$

Cyandiäthylamid.

In der Wärme erleiden das Cyanmethylamid, das Cyanäthylamid und das Cyanamylamid Zersetzungen, die wir in der Kürze an dem Cyanäthylamid verfolgen wollen; bei den homologen Verbindungen ist der Vorgang ganz ähnlich.

Destillirt man Cyanäthylamid vorsichtig im Oelbade so tritt nahe bei 180° eine sehr lebhafte Zersetzung ein; es geht eine ziemliche Menge einer farblosen, sehr klaren

Flüssigkeit von eigenthümlichem Cyangeruch über, während in der Retorte eine klebrige, bernsteinfarbige Substanz zurückbleibt, welche beim Erkalten vollkommen fest wird und bei 300° ohne Zersetzung destillirt werden kann.

Das flüchtige Produkt und die feste Substanz scheinen sich in fast gleichen Verhältnissen zu bilden.

Die letztere ist eine schwache Base und giebt mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung; dieselbe bildet mit Platinchlorid ein Doppelsalz, welches sich in Wasser kaum, in Alkohol aber, besonders beim Erwärmen, leicht löst, und sich beim Erkalten oder Verdunsten der Lösung in gelben, in's Orange geneigten Nadeln ausscheidet.

Zufolge der Analyse des Hydrochlorats und des Platinsalzes gestaltet sich die Formel der festen Substanz:

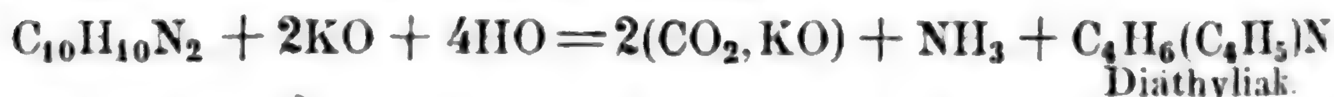
$$C_8H_8N_4.$$

Das flüssige Produkt siedet regelmässig bei 190° ohne sich zu zersetzen; es scheint aber nicht fähig zu sein, mit Säuren bestimmte Verbindungen einzugehen, sondern zersetzt sich unter Einfluss sowohl der Säuren als auch der alkalischen Basen in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthyliak.

Die Analyse der Flüssigkeit und die Bestimmung der Dampfdichte führte zu der Formel:

$$C_{10}H_{10}N_2 = 4 \text{ Vol. Dampf.}$$

Die Zersetzung dieser Substanz mittels Kalihydrat wird ausgedrückt durch die Gleichung:



$$C_{10}H_{10}N_2 + 2KO + 4HO = 2(CO_2, KO) + NH_3 + \underbrace{C_4H_6(C_4H_5)N}_{\text{Diäthyliak}}$$

Die Verbindung $C_{10}H_{10}N_2 = C_8H_{10}N, (C_2N)$ würde das Cyandiäthylamid sein.

In der That haben wir, indem wir einen Strom von gasförmigem Chlorcyan in eine Lösung von Diäthyliak in wasserfreien Aether bis zur Sättigung leiteten, eine Verbindung erhalten, die in ihren Eigenschaften mit der vorhergehenden übereinstimmte.

Das Methyläthyliak verhielt sich dem Diäthyliak analog und gab ein Produkt, das sich bei 175 bis 176° ohne Zersetzung verflüchtigte.

Die Zersetzung des Cyanäthylamid in die erwähnten zwei Produkte erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$3(C_6H_6N_2) = C_8H_8N_4 + C_{10}H_{10}N_2.$$

Die Versuche, die wir mit Thialdin, Furfurin und anderen sauerstoffhaltigen Basen ausgeführt haben, zeigten uns, dass sich das Chlorcyan gegen dieselben eben so wie gegen die ammoniakalischen Basen verhält.

Zum Schluss geben wir noch eine sehr einfache Methode zur Darstellung des Chlorcyans an. Man bringt in eine Flasche, die etwa 6 Liter fasst, 100 Grm. Cyanquecksilber mit 4 Liter Wasser, die man bei 0° mit Chlor sättigt. Es bildet sich eine ziemlich bedeutende Menge von Chlorhydrat, welches binnen 24 Stunden vollständig auf das Cyanür reagirt und es in Quecksilberchlorür und Chlorcyan verwandelt, welches letztere gelöst bleibt. Bringt man die mit Chlorcyan gesättigte Flüssigkeit in einen Ballon, und erhitzt denselben mit zwei oder drei Kohlen, so entweicht das Gas, dem in der Regel noch eine kleine Menge Chlor beigemischt ist; von demselben wird es befreit, indem man es über Kupferdrehspähne streichen lässt, welche das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen absorbiren, ohne das Chlorcyangas zu verändern; das letztere leitet man sogleich über Chlorcalcium, um es vollständig zu trocknen.

XII.
Ueber die Amide.

Von

Gerhardt und **L. Chiozza.**

(Compt. rend. XXXVIII, p. 457.)

In einer früheren Mittheilung*) haben wir gezeigt, dass die Amide der einbasischen Säuren durch doppelte

*) Dies. Journ. LX, 144.

Zersetzung ein oder zwei Atome Wasserstoff gegen sauerstoffhaltige Gruppen, Benzoyl, Cumyl, Salicyl etc. austauschen und somit neue Amide bilden können, die wir secundäre und tertiäre genannt haben. Diese Benennungen sollen daran erinnern, dass die Körper, welche sie bezeichnen, ein Molekül Ammoniak, NH_3, repräsentiren, in welchem 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch organische Radicale ersetzt sind; eben so haben wir die schon bekannten Amide, in welchen nur 1 Atom Wasserstoff auf ähnliche Weise vertreten ist, primäre genannt. Die Methode, durch welche wir alle diese Amide erhalten, scheint uns hinlänglich zu beweisen, dass sie eben so wie die Alkalien, deren Bildungsweise ganz dieselbe ist, Derivate des Typus Ammoniak sind. Die Amide verhalten sich offenbar zu den Alkalien, wie die sauren Oxyde zu den basischen. Nach Lavoisier's Nomenclatur müssen die Amide und Alkalien zu den Azotüren (*azotures*) gezählt werden. Das Aethylamin repräsentirt das Azotür des Aethyls und Wasserstoffs, das Benzamid das des Benzoyls und Wasserstoffs.

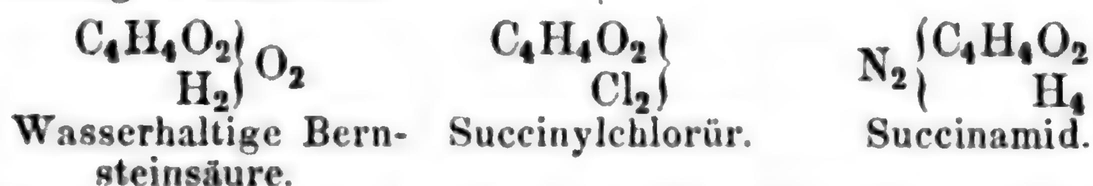
Um die Beweise für diese Theorie zu vervollständigen, mussten wir noch einige Versuche mit den Amiden der zweibasischen Säuren ausführen, welche unter den Namen der *Diamide*, *Imide* und *Amidsäuren* bekannt sind; auf diese beziehen sich folgende Mittheilungen.

Die zweibasichen Säuren, Oxalsäure, Kohlensäure, Bernsteinsäure etc. sind, wie wir schon anderwärts angegeben haben, dadurch charakterisirt, dass sie untheilbare organische Gruppen enthalten, welche nicht 1 Atom sondern 2 Atomen Wasserstoff äquivalent sind. Das Succinyl $C_4H_4O_2$ z. B. ersetzt immer 2 Atome Wasserstoff H_2.

Wenn demnach die wasserhaltige Bernsteinsäure aus 2 Molekülen Wasser hervorgeht, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch Succinyl vertreten sind; wenn ferner das Succinylchlorür, das wir kürzlich beschrieben haben*), aus 2 Molekülen Salzsäure hervorgeht, in welchem 2 Atome

*) Dies. Journ. LIX, p. 449.

Wasserstoff durch dasselbe Radikal vertreten sind, so sieht man, dass nach derselben Theorie das Succinamid 2 Moleküle Ammoniak repräsentirt, in welchem eine ähnliche Vertretung stattfindet.

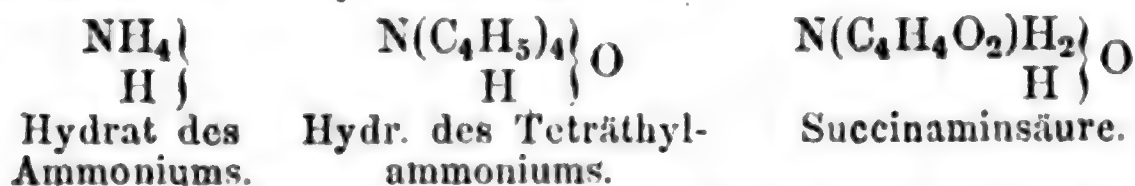


Wasserhaltige Bernsteinsäure. Succinylchlorür. Succinamid.

Eben so, wie sich nun die zwei Typusmoleküle H_4O_2, von welchen die wasserfreie Bernsteinsäure derivirt, in der Wärme in ein Molekül Wasser und ein Molekül wasserfreie Bernsteinsäure spalten, eben so spalten sich die zwei Typusmoleküle N_2H_6, von welchen das Succinamid derivirt, in der Wärme in ein Molekül Ammoniak und ein Molekül Succinimid. Dies beweist der Versuch. Die Imide verhalten sich also zu den Diamiden, wie die wasserfreien Säuren zu den wasserhaltigen, sie repräsentiren offenbar die secundären Amide. Man hat in der That:

Wasserfreie Bernsteinsäure. Succinimid.

Was nun die Amidsäuren betrifft, so ist es leicht, ihre Ableitung zu erkennen, wenn man die Art und Weise ihrer Bildung und Umwandlung betrachtet; die Imide bilden Amidsäuren, indem sie beim Kochen mit einer schwach alkalischen Flüssigkeit die Elemente von Wasser fixiren; die Amidsäuren regeneriren die Imide, indem sie unter der Einwirkung der Wärme die Elemente von Wasser verlieren. Dies sind offenbar Charaktere, welche den Derivaten des Ammoniumoxydhydrats ($NH_3 + H_2O$) angehören. Die Succinaminsäure repräsentirt also das Hydrat eines Ammoniums, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch ein Aequivalent Succinyl verteten sind.



Hydrat des Ammoniums. Hydr. des Teträthylammoniums. Succinaminsäure.

Unter diesen Voraussetzungen wird man sich über die Constitution der neuen Verbindungen, die wir jetzt anführen wollen, leicht klar werden. Sie sind theils durch doppelte Zersetzung eines negativen Chlorürs und eines

primären oder secundären Amids erhalten worden, theils durch doppelte Zersetzung zweier primären Amide, deren äquivalente Mengen zusammen erhitzt wurden. Diese letzte Methode ist neu und scheint uns zur Darstellung einer sehr grossen Zahl von Amiden geeignet.

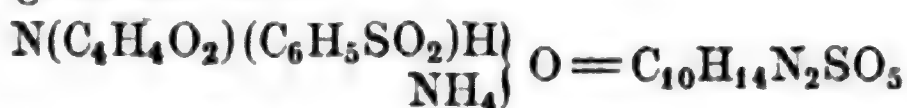
Unter den Verbindungen, die wir jetzt beschreiben wollen, wird man ohne Unterschied sowohl Amide, die den einbasischen Säuren, als auch Amide, die den zweibasischen Säuren entsprechen, finden. Da nun die übliche Nomenclatur zu schwerfällig ist, um auf so complicirt zusammengesetzte Substanzen angewendet zu werden, und dieselbe ausserdem den in der Mineralchemie beobachteten Regeln nicht conform ist, so ziehen wir es vor, für alle diese Amide ihren eigentlichen Namen *Azotüre* oder *Diazotüre*, je nachdem sie von ein oder zwei Molekülen Ammoniak (Azotüre des Wasserstoffs) abzuleiten sind, wiedereinzuführen.

Azotür des Succinyl und Sulfophenyl:

$$N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_2\\C_6H_8SO_2\end{matrix}\right\}=C_{10}H_9NSO_4$$

ist eine in schönen, bisweilen 2 bis 3 Centimeter langen Nadeln krystallisirende Substanz, die in kaltem Alkohol wenig löslich ist. Sie repräsentirt ein tertiäres Amid, obgleich sie nur zwei organische Gruppen enthält; da das Succinyl, wie schon gesagt wurde, 2 Atomen Wasserstoff äquivalent ist.

Der Unterschied dieses Amids und der secundären Amide, welche zwei einatomige Radikale enthalten, besteht darin, dass sich die secundären Amide leicht in Ammoniak lösen, während sich das Azotür des Succinyl und Sulfophenyl nur langsam *unter Aufnahme der Elemente von Wasser* löst, so dass also das entsprechende amidsaure Ammoniumsalz gebildet wird.

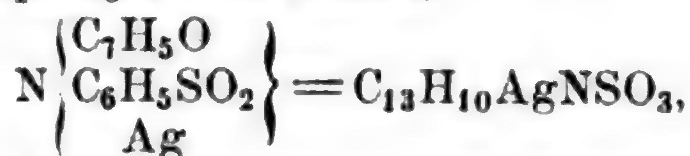


$$\left.\begin{matrix}N(C_4H_4O_2)(C_6H_5SO_2)H\\NH_4\end{matrix}\right\}O=C_{10}H_{14}N_2SO_5$$

Dieses Salz krystallisirt in Nadeln, die sehr leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol löslich sind.

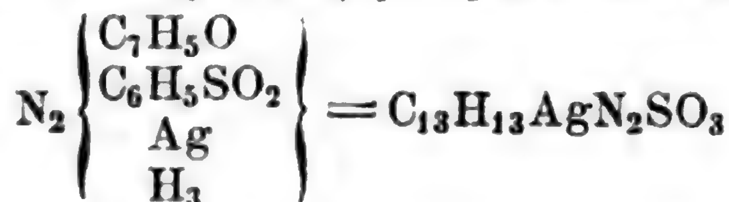
Die tertiären Amide, welche Silber enthalten, wie das Azotür des Benzoyls, Sulfophenyls und Silbers, das wir

früher beschrieben haben, oder das damit homologe *Azotür des Benzoyls, Sulfophenyls* und *Silbers*,



$$N\begin{cases}C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\Ag\end{cases}=C_{13}H_{10}AgNSO_3,$$

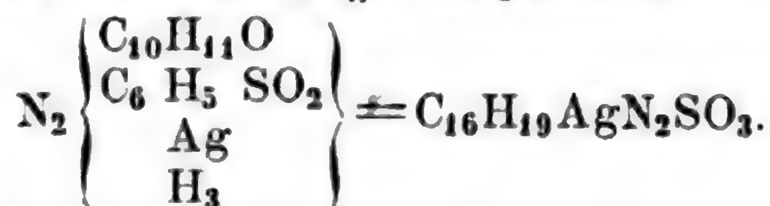
welches wir ebenfalls erhalten haben, lösen sich ebenfalls in Ammoniak, aber ohne die Elemente von Wasser aufzunehmen. Es bilden sich wirkliche Diamide. So haben wir das *Diazotür des Benzoyls, Sulfophenyls, Silbers* und *Wasserstoffs*



$$N_2\begin{cases}C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\Ag\\H_3\end{cases}=C_{13}H_{13}AgN_2SO_3$$

erhalten, welches in sehr schönen, dem monoklinoëdrischen System angehörigen Prismen krystallisirt; dieselben sind wenig löslich in Wasser, sehr löslich in Ammoniak.

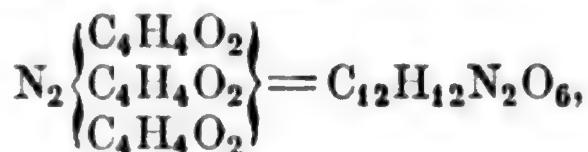
Eben so haben wir das *Diazotür* des *Cumyls*, *Sulfophenyls, Silbers* und *Wasserstoffs* dargestellt,



$$N_2\begin{cases}C_{10}H_{11}O\\C_6\ H_5\ SO_2\\Ag\\H_3\end{cases}=C_{16}H_{19}AgN_2SO_3.$$

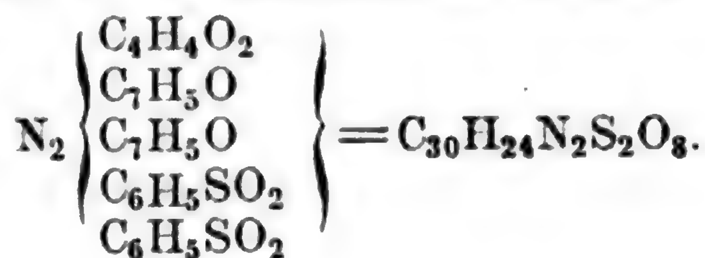
Dasselbe krystallisirt in glänzenden, perlmutterähnlichen, fächerartig gruppirten Nadeln.

Endlich ist uns die Darstellung von Diamiden gelungen, in welchen aller Wasserstoff des Typus durch organische Gruppen ersetzt ist. Hierher gehören das *Diazotür des Succinyls* oder das *Trisuccinamid*,



$$N_2\begin{cases}C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\\C_4H_4O_2\end{cases}=C_{12}H_{12}N_2O_6,$$

welches in kleinen triangulären, bei ungefähr 83° schmelzbaren Blättern krystallisirt, die sich wenig in Aether, leicht in Alkohol lösen. In gleicher Weise haben wir das *Diazotür* des *Succinyls, Benzoyls* und *Sulfophenyls* erhalten, welches in kleinen, über 100° schmelzenden Nadeln krystallisirt.



$$N_2\begin{cases}C_4H_4O_2\\C_7H_5O\\C_7H_5O\\C_6H_5SO_2\\C_6H_5SO_2\end{cases}=C_{30}H_{24}N_2S_2O_8.$$

Dies ist sicher das complicirteste der bis jetzt bekannten Amide und die Existenz desselben scheint in evidenter Weise für unsere Ansicht über die Constitution der Amide zu sprechen.

Wir beschränken hierauf die Aufzählung der neuen von uns dargestellten Verbindungen; in der That würden wir nur einige Variationen, in welchen andere Radikale den Wasserstoff des Typus Ammoniak vertreten, anführen können, Variationen, deren Zahl mit Hülfe unserer Methode leicht vermehrt werden kann.

In einer nächsten Mittheilung werden wir uns über die Amidsäuren insbesondere verbreiten, so wie auch über die Hydramide, welche aus den Aldehyden unter Einwirkung des Ammoniaks entstehen.

XIII.

Ueber das brenzweinsaure Ammoniak und dessen Veränderung beim Erhitzen.

Von

A. E. Arppe.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 228.)

Bisher ist nur das saure brenzweinsaure Ammoniak bekannt gewesen, welches selbst beim freiwilligen Verdampfen stark ammoniakalischer Lösungen sich bildet. Es existirt aber auch das neutrale Ammoniaksalz und dieses erhält man durch Einleiten von Ammoniakgas in die alkoholische Lösung der Säure, bis die Bildung des sauren Salzes begonnen; dann scheidet man durch Zusatz von alkoholischer Ammoniaklösung das saure Salz vollends aus und leitet wieder Ammoniakgas zu, bis die Lösung fast klar erscheint. Dann giesst man dieselbe in ein anderes Gefäss und sättigt mit Ammoniakgas vollständig, wobei das Salz sich ausscheidet.

Das mit Alkohol gewaschene Salz besteht aus mikroskopischen Prismen, ist leicht löslich in Wasser und wird von kochendem Alkohol unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Schon bei gelinder Wärme riecht es nach Ammoniak, bei 90—100° verwandelt es sich in das zweifachsaure Salz und kann dann bis 140° ohne Aenderung erhitzt werden. Es besteht aus $N\dot{H}_4C_5H_3O_3$.

Wird das zweifach-brenzweinsaure Ammoniak bei allmählich gesteigerter Hitze der trocknen Destillation unterworfen, so schmilzt es ein wenig über 140° zu einem zähen Syrup und giebt Ammoniak ab; es färbt sich dunkler, wirft Blasen und fliesst bei 150° wieder ruhig. Erst bei 260° kommt die Masse ins Kochen und bei 295° geht die Zersetzung rasch von Statten; in der Retorte bleibt ein glänzender pechschwarzer, nach Ammoniak riechender Rückstand.

Das Destillat besteht anfangs aus ammoniakalischem Wasser mit einem krystallisirenden Stoff, dann aus einer alkalischen, nachher sauren Flüssigkeit, die bei 0° erstarrt, und zuletzt bildet sich ein neutrales Oel, schon im Retortenhals fest werdend. Die krystallisirende Substanz ist von Anfang bis zu Ende der Operation dieselbe und man braucht deshalb die Vorlage nicht zu wechseln. Sie ist

Bipyrotartramid, noch unrein, aber leicht zu reinigen, wenn man sie einige Male aus Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure trocknet. Das gereinigte Amid ist farb- und geruchlos, schmeckt kühlend schwach bitter und sauer, reagirt sauer, schmilzt bei + 66° und hinterlässt auf dem Papier einen bleibenden Fettfleck. Es verdampft schon auf dem Wasserbade, kocht aber erst bei + 280°, der Kochpunkt steigt und bei 300° verfliegt es rasch, indem es kohligen Rückstand lässt. Bei vorsichtiger Destillation sublimirt es sich in dünnen glänzenden Blättern, wie Naphthalin, aus Lösungen in Aether, Alkohol und Wasser krystallisirt es in glänzenden Nadeln; die Krystalle aus der wässrigen Lösung gehören zum rhombischen System, sie sind wasserfrei.

Auch von Säuren und Alkalien wird die Verbindung gelöst, wird aber durch kochendes Alkali in zweifach-brenzweinsaures Alkali und Ammoniak zersetzt.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd und Natronkalk gab folgende analytische Resultate für die procentige Zusammensetzung:

				Berechnet nach:	
C	52,96	52,91	—	53,10	C_{10}
H	6,17	6,17	6,16	6,19	H_7
N	—	12,60	—	12,39	N
O	28,27	28,32	—	28,32	O_4

Es entsteht also, indem das zweifach-saure Salz 4 At. Wasser verliert, $N\dot{H}_4C_5H_3O_3 + \dot{H}C_5H_3O_3 - 4\dot{H} = C_{10}H_7NO_4$, und ist in der Bildungsweise und einigen Eigenschaften dem Bisuccinamid ähnlich. Wie dieses vereinigt es sich auch mit Bleioxyd zu einer Art basischen Verbindung, welche in Wasser gelöst auf seltsame Weise das Papier schleimig und gallertartig, beim Trocknen dann hornartig und wie Zunder verbrennlich macht. Die gummiähnliche Bleiverbindung zersetzt sich schon bei 100° etwas, auch durch Wasser und besteht in 100 Th. aus:

		Berechn.	Gefund.
2	At. Bipyrotartramid	27,24	27,30
5	„ Bleioxyd	67,33	67,23
5	„ Wasser	5,43	5,47

Mit Silberoxyd konnte der Verf. keine Verbindung des Amids erhalten.

Wenn die Destillation des brenzweinsauren Ammoniaks in einem Strome Ammoniakgas ausgeführt wird, so wird dadurch nichts gewonnen weder an Menge noch an Reinheit des Produkts. Am zweckmässigsten ist es, die Destillation bei möglichst niedriger Temperatur zu bewerkstelligen, dann dauert sie zwar lange, aber man erhält dabei nicht nur grössere Ausbeute, sondern auch ein schneeweisses Destillat, welches keine Zeit zur Reinigung in Anspruch nimmt. Als 32,5 Grm. des Ammoniaksalzes bei 150° destillirt wurden, dauerte die Operation 36 Stunden

und lieferte 22 Grm. Destillat, aus der Retorte wurden mit Wasser noch 2,06 Grm. braungefärbtes Präparat ausgespült und der kohlige Rückstand betrug nur 0,4 Grm. Die Ausbeute hätte sein sollen 24,64 Grm., sie war 24,06.

XIV.
Ueber die aus der Nitroweinsäure entstehenden Verbindungen.

Von

V. Dessaignes.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 44.)

Ich habe eine neue Säure beschrieben, welche bei freiwilliger Zersetzung der Nitroweinsäure in Wasser entsteht. Diese Säure, die ich *Tartronsäure* (*acide tartronique*) nennen will, und deren Formel $C_6H_8O_{10}$ ist, schmilzt bei 160° und entwickelt eine grosse Menge Kohlensäure, während sich zugleich ein eigenthümlicher Geruch verbreitet. Steigert man die Temperatur bis 180° und erhält dieselbe bis fast kein Gas mehr entweicht, so bleibt in der Retorte eine schwach gefärbte, klebrige Masse zurück, die nach zwei oder drei Tagen fest und brüchig wird. Ich habe sie zerrieben, mit heissem Wasser gewaschen und schnell zwischen Papier und dann in der Leere getrocknet. Sie bildet dann ein weisses, fast geschmackloses Pulver, das in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser sehr wenig löslich ist; es schmilzt bei 180° ohne Wasser zu verlieren. Ich löste es in heisser Kalilösung auf, bis dieselbe neutralisirt war; es bildet sich so ein Kalisalz; dasselbe fällt kein Metallsalz, ausgenommen salpetersaures Silber. Der Niederschlag, welcher flockig ist, krystallisirt sogleich freiwillig. Er löst sich in heissem Wasser. Erhitzt man zu stark oder zu lange, so wird die Flüssigkeit durch reducirtes Silber geschwärzt; filtrirt man aber und lässt die

etwas verdünnte Lösung langsam erkalten, so erhält man grosse, durchsichtige, glänzende, farblose oder ein wenig grau gefärbte Krystalle. Dieses Salz wurde in der Leere getrocknet und gab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome folgende Zahlen:

I. 0,6505 Grm. gaben 0,303 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

II. 0,645 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,362 Grm. Silber.

III. 0,345 Grm. hinterliessen 0,193 Grm. Silber.

	I.	II.	III.	Berechnet.	
C	12,70	—	—	C_4	12,50
H	2,20	—	—	H_8	2,08
O	—	—	—	O_7	29,17
Ag	—	56,12	55,94	Ag	56,25
					100,00

Dieses Salz ist wasserhaltig und seine Formel ist $C_4H_6O_5, AgO, H_2O$. In der That wird es bei 100° trübe, etwas röthlich und verliert 4,79 p. C. Wasser; die Rechnung verlangt 4,68. Dasselbe entwässerte Salz wurde analysirt. 0,495 Grm. gaben 0,240 Grm. Kohlensäure und 0,083 Grm. Wasser oder 13,22 p. C. Kohlenstoff und 1,86 p. C. Wasserstoff. Die Rechnung verlangt 13,11 p. C. Kohlenstoff und 1,64 p. C. Wasserstoff.

Die im Silbersalze enthaltene Säure wurde durch Salzsäure isolirt und die filtrirte Flüssigkeit in der Leere verdunstet; ich erhielt eine Masse platter Krystalle, deren Oberfläche eine krystallinische Tafel bildete, welche durch bisweilen gekrümmte Streifen bezeichnet war. Diese Säure wurde in der Leere getrocknet und analysirt.

0,318 Grm. gaben 0,369 Grm. Kohlensäure und 0,151 Grm. Wasser.

Gefunden.		Berechnet.	
C	31,64	C_4	31,58
H	5,27	H_8	5,26
		O_6	63,16
			100,00

Diese Säure hat also die Zusammensetzung der Glycollsäure, die man aus dem Leimzucker erhält; ich glaube sogar, dass sie ganz identisch mit dieser ist. Die Glycollsäure, so wie sie Strecker erhalten hat, krystallisirt

nicht, allein ohne Zweifel ist diese unrein. Ich hatte mir von meiner Arbeit über den Leimzucker, die ich in Folge der Bekanntmachungen in Deutschland unterbrechen musste, einige Gramme dieser Säure zurückbehalten. Ich neutralisirte und fällte sie durch salpetersaures Silber. Der Niederschlag, welcher flockig war, krystallisirte allmählich. Ich löste ihn in heissem Wasser und liess das Ganze bei gelinder Wärme digeriren. Die Flüssigkeit schwärzte sich, indem ziemlich viel Silber reducirt wurde; sie wurde heiss filtrirt und setzte schöne, farblose und glänzende Krystalle ab, die hinsichtlich der Form denen glichen, deren Zusammensetzung oben angegeben worden ist. Diese Krystalle, in der Leere getrocknet und geglüht, hinterliessen 56,03 p. C. Silber. Ueberdies wurde die Säure durch Salzsäure isolirt, sie krystallisirt in der Leere sehr gut und gleicht vollkommen der aus der Tartronsäure erhaltenen Säure, und besitzt dieselbe Zusammensetzung.

0,3085 Grm. der in der Leere getrockneten Substanz gaben 0,358 Grm. Kohlensäure und 0,152 Grm. Wasser oder 31,56 p. C. Kohlenstoff und 5,45 p. C. Wasserstoff. Die Rechnung verlangt 31,58 Kohlenstoff und 5,26 Wasserstoff. Die reine Glycollsäure krystallisirt also in der Leere sehr gut, aber sie ist zerfliesslich.

Die bei der trocknen Destillation der Tartronsäure sich bildende unlösliche Substanz verhält sich wahrscheinlich zur Glycollsäure, wie das Lactid zur Milchsäure; sie ist, wenn sie gut gewaschen ist, geschmacklos, nimmt aber beim Trocknen einen schwach sauren Geschmack an, was ich einer theilweisen Hydratation zuschreibe. Es war mir nicht möglich, diese Verbindung vollkommen wasserfrei zu erhalten, selbst wenn ich sie bei 180° schmolz; und die Analysen, die ich ausführte, stimmen zwar unter sich, entsprechen aber der Formel $C_4H_4O_4$, die ich dieser Verbindung zuschreibe, nicht vollkommen.

Ich habe erhalten:

	I	II.	Berechnet.	
C	40,40	40,39	C_4	41,38
H	3,77	3,80	H_4	3,45
O	—	—	O_4	55,17
				100,00

Diese Substanz, die man Glycollid nennen kann, verbindet sich vollständig mit Wasser, wenn sie sehr lange Zeit mit kochendem Wasser behandelt wird. Man erhält so eine unkrystallisirbare Säure, welche durch ein Alkali neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt, Krystalle von glycollsaurem Silber giebt. In der That, diese Krystalle, welche gewaschen, in der Leere getrocknet und geglüht wurden, gaben 56,18 p. C. Silber, ausserdem lieferten sie beim Zersetzen mit Salzsäure eine krystallisirbare Säure, welche in jeder Beziehung der Glycollsäure glich.

Ich habe auch das Glycollamid erhalten, welches nicht Leimzucker ist, aber vollkommen gleiche Zusammensetzung hat, eben so wie das Lactamid mit Alanin isomer ist. Erhitzt man trocknes zweifach-tartronsaures Ammoniak im Oelbade, so schmilzt es ungefähr bei 150° und entwickelt, indem es sich aufbläht, eine grosse Menge Kohlensäure. Nach einiger Zeit verlangsamt sich die Gasentwicklung sehr. Unterbricht man jetzt die Operation, so erhält man einen dicken, farblosen, deliquescirenden Syrup, welcher ein Ammoniaksalz wahrscheinlich der Glycollsäure ist. Fährt man ein oder zwei Stunden fort zu erhitzen, so überkleidet sich der Retortenhals mit Krystallen von kohlensaurem Ammoniak; der Rückstand gesteht jetzt beim Erkalten zu einer ein wenig gebräunten krystallinischen Masse. Durch wiederholtes Umkrystallisiren habe ich aus dieser Masse schöne farblose Krystalle eines in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber schwer löslichen Körpers erhalten, die einen faden, schwach süssen Geschmack besassen. Dieses Salz effloreseirt oft und bildet dann die das Ammoniaksalz charakterisirenden Verzweigungen. Die Lösung desselben wird weder von Chlorplatin noch von irgend einem andern Metallsalz gefällt. Gegen Reagenspapier verhält es sich schwach sauer. Mit Kali in der Kälte behandelt verbreitet es einen schwach laugenartigen Geruch; beim Erhitzen aber entweicht Ammoniak in reichlicher Menge. Das Glycollamid bildet sich auch beim Lösen des Glycollid in Ammoniak in der Wärme.

I. 0,5275 des mittelst zweifach-weinsauren Ammoniaks

dargestellten Glycollamids wurden in der Leere getrocknet und gaben **0,623** Grm. Kohlensäure und **0,328** Grm. Wasser.

0,406 Grm. derselben Substanz gaben nach Peligot's Methode **0,074** Grm. Stickstoff.

II. **0,575** Grm. Glycollamid, welches aus Glycollid und Ammoniak erhalten war, gaben **0,673** Grm. Kohlensäure und **0,348** Grm. Wasser.

0,350 Grm. derselben Substanz gaben **0,0646** Grm. Stickstoff.

	I.	II.	Berechnet.	
C	32,21	32,00	C_4	32,00
H	6,91	6,72	H_{10}	6,66
N	18,09	18,47	N_2	18,66
O	—	—	O_4	42,68
				100,00

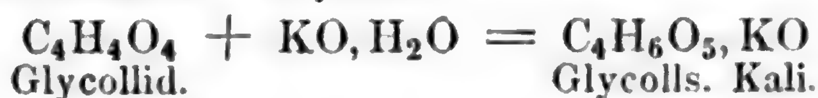
Ich kochte das Glycollamid mit Kalilösung, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden war. Die Flüssigkeit wurde mit Salpetersäure neutralisirt und mit salpetersaurem Silber gefällt. So habe ich schöne Krystalle von glycollsaurem Silber erhalten, welche beim Glühen **58,26** p.C. Silber liessen. Aus diesem Silbersalze habe ich in gleicher Weise Glycollsäure in Krystallen erhalten.

Wahrscheinlich ist Cloëz's Homolactin (*acide homolactique*) unreine Glycollsäure. Ich habe ein Mal das glycollsaure Silbersalz in biegsamen Blättern erhalten, ähnlich denen des Homolactats des Silbers; dieselben wurden jedoch beim Waschen trübe und es bildete sich wasserhaltiges glycollsaures Silber in körnigen Krystallen.

Die Bildung der beschriebenen Körper ist durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$C_6H_8O_{10} = C_4H_4O_4 + C_2O_4 + H_4O_2$$

Tartronsäure. Glycollid.

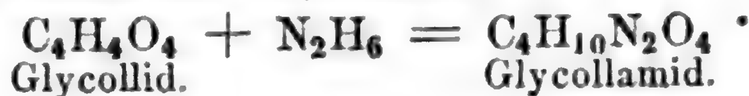


$$C_4H_4O_4 + KO, H_2O = C_4H_6O_5, KO$$

Glycollid. Glycolls. Kali.

$$C_8H_8O_{10}, N_2H_6 = C_4H_{10}N_2O_4 + C_2O_4 + H_4O_2$$

Zweif.-tartrons. Ammon. Glycollamid.



$$C_4H_4O_4 + N_2H_6 = C_4H_{10}N_2O_4$$

Glycollid. Glycollamid.

XV.
Ueber die Krystalle im Bittermandelöl.

Von

J. Stenhouse.

(Phil. Mag. Jan. 1854. Vol. VII, No. 42, p. 26.)

Die Krystalle, welche sich in lose verstopften Gefässen aus dem ätherischen Bittermandelöl ausscheiden, wurden durch Stange (1823) Robiquet und Bontron-Charlard (1830) für Benzoësäure erklärt, wiewohl keiner dieser Chemiker sie der Analyse unterworfen zu haben scheint. Später theilte J. Pereira (in seiner *Mater. med.* 1. Aufl. p. 1107) mit, dass er drei Arten krystallinischer Ausscheidungen aus dem Bittermandelöl untersucht habe, die unter sich und von der Benzoësäure verschieden seien. Die Untersuchung beschränkte sich aber nur auf die Prüfung mit Schwefelsäure, Kali u. s. w. Diese Krystalle hatte Pereira von G. Whipple erhalten und dieser überliess auch an den Verf. eine Quantität zehn verschiedener Proben ähnlicher Beschaffenheit, im Betrag von 3 Unzen. Sie waren tief gelb gefärbt und stark mit Bittermandelöl durchtränkt. Nach dem Pressen zwischen Fliesspapier lösten sie sich leicht in heissem Wasser und lieferten nach mehrmaligem Umkrystallisiren reine Benzoësäure, denn sie bestanden bei 100° C. getrocknet aus: Berechnet nach:

C	69,167	C_{14}	69,835
H	5,283	H_6	4,915
O	25,460	O_4	26,232

Das Silbersalz bestätigte diese Analyse, es enthielt 50,533 p. C. Silberoxyd (die Rechnung verlangt 50,654.)

Der Verf. erhielt durch die Güte von Prof. Redwood aus Pereira's Sammlung (jetzt im Besitz der pharmaceut. Gesellschaft) drei kleine Proben jener Ausscheidungen, die mit No. 1, 2 und 3 bezeichnet waren. No. 1 wies sich als blosse Benzoësäure aus, No. 3 war das von Pereira und Letheby untersuchte Specimen. Es bestand aus kleinen citronengelben Nadeln, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure, die sich mit Schwefelsäure rötheten und darin mit einer dunkelgelben Farbe lösten; in Kalilösung in der Kälte unlöslich, entwickelten sie damit beim Erhitzen Ammoniak.

Woher die Krystalle No. 3 stammten, lässt sich nicht ermitteln. Herr Whipple sagte aus, dass er nur ein Mal jenen krystallinischen Absatz in Bittermandelöl beobachtete,

welches über freiem Feuer destillirt war. Der Ammoniak- oder Stickstoffgehalt jener Krystalle lässt sich daher vielleicht aus der Einwirkung von Ammoniak auf das Oel erklären und das Ammoniak entstand durch Ueberhitzung der Bodenwände des Destillationsgefässes aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen des Fleisches der Mandeln.

XVI.
Verbindungen des Allantoïns mit Oxyden.

Von

Dr. **H. Limpricht.**

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, 94.)

I. *Verbindungen mit Quecksilberoxyd.* A. Kocht man eine Lösung von Allantoïn mit Quecksilberoxyd, so löst sich von letzterem eine gewisse Menge. Beim Erkalten scheidet sich aus dem Filtrat eine amorphe Verbindung aus, die in Wasser und kaltem Weingeist unlöslich, in heissem Wasser ein wenig, in Salz-, Salpeter- und Schwefelsäure leicht löslich ist. Bei 100° getrocknet und mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, wobei das Quecksilber in dem kalten Theil der Röhre aufgefangen wurde, lieferte sie folgende Zusammensetzung:

						Berechn. nach $\dot{Hg}_3C_{24}H_{15}N_{12}O_{13}$
C	14,28	14,40	14,12			14.51
H	1,65	1,59	1,48			1.51
N	—	—	—			16,93
O	—	—	—			12,09
$\dot{Hg}$	54,84	54,19	55,30	55,26	54,57	54,93

B. Dampft man die von der vorigen Verbindung abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade ein, so setzt sich ein durchsichtiger terpenthinartiger Körper daraus ab, der sich in Fäden ziehen lässt, über Schwefelsäure in eine spröde, glasartige Masse sich verwandelt und dann mit Wasser aufquillt und pulvrig wird. Bei 100° schwärzt er sich, bei 60° getrocknet bestand er aus $\dot{Hg}_3 + 5.C_8H_5N_4O_5$.

Indem er mit Wasser pulvrig wird, erleidet er eine Zersetzung und es bleibt eine Verbindung zurück, die aus $\dot{Hg}_4 + 5.C_8H_5N_4O_5$ besteht und ebenfalls bei 100° sich schwärzt.

Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats von A scheiden sich Krusten aus, die einen geringeren Quecksilbergehalt, als die vorigen Verbindungen besitzen, aber nicht von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind.

C. Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt auch in sehr verdünnten wässrigen Lösungen des Allantoïns einen vo-

luminösen amorphen Niederschlag hervor, der bei **100°** getrocknet folgende Zusammensetzung hat:

					Berechn. nach	
C	11,14	11,35	11,29		C_{16}	11,38
H	1,07	1,03	1,14		H_{10}	1,18
N	—	—	—	12,25	N_8	13,28
O	—	—	—		O_{10}	9,48
$\dot{H}g$	65,17	64,66	63,97		$\dot{H}g_5$	64,65

Durch Sublimatlösung wird Allantoïn nicht gefällt. Es zeigt also gegen Sublimat und salpetersaures Quecksilberoxyd dasselbe Verhalten wie Harnstoff. Es könnte also auch Allantoïn quantitativ durch salpetersaures Quecksilberoxyd bestimmt werden, da der obige Niederschlag stets entsteht, ob die Lösungen verdünnt oder concentrirt, kalt oder warm sind. Zugleich ergiebt sich aus diesem Verhalten, dass Liebig's Methode der Harnstoffbestimmung nicht anwendbar ist, wenn der Harn neben Harnstoff auch Allantoïn enthält.

II. *Verbindung mit Kupferoxyd.* Allantoïn löst in der Siedhitze Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe auf und setzt beim Verdunsten grün gefärbte Krytalle ab, die **7,23** und **7,36** p. C. Kupferoxyd enthielten. Dies würde der Zusammensetzung $Cu + 3.C_8H_5N_4O_5$ entsprechen, welche in **100** Th. **8,2** Kupferoxyd verlangt.

III. *Verbindung mit Bleioxyd.* Ist schon von Lassaigne beobachtet. Aus der Lösung scheiden sich beim Verdunsten Krystallkrusten ab, die bei **100°** getrocknet **52,5** und **52,8** p.C. Bleioxyd enthielten. Die Formel $\dot{P}b_3 + 2.C_8H_5N_4O_5$ verlangt **52,9** p. C. Bleioxyd. Durch Einwirkung der Kohlensäure scheint die Verbindung zersetzt zu werden.

IV. *Zinkoxyd-Allantoïn.* Aus der Lösung krystallisirte zuerst Allontoïn, dann blieb eine syrupsdicke Mutterlauge, die, mit absolutem Alkohol versetzt, einen Niederschlag gab, der bei **100°** getrocknet **36,5** p. C. Zinkoxyd enthielt. Die Formel $Zn_2 + C_8H_5N_4O_5$ verlangt **35** p. C. Zinkoxyd.

V. *Kadmiumoxyd-Allantoïn* ist wie die vorige Verbindung sehr leicht löslich und scheidet sich bei Zusatz von Weingeist als ein krystallinisches Pulver aus, welches jedoch nachher sich nicht wieder vollständig in Wasser löst. Es enthielt **28,04** p.C. Kadmiumoxyd, die Formel $\dot{C}dC_8H_5N_4O_5$ verlangt **30** p.C.

Gährung des Allantoïns. Nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, **100**) geht Allantoïn mit Hefe versetzt bei **30°** in Zersetzung über. Die Lösung wird ammoniakalisch und enthält am vierten Tage kein Allantoïn mehr, sondern Harnstoff und die Ammoniaksalze von Oxalsäure, Kohlensäure und einer unbekannten Säure, die als saurer Syrup erhalten wird und näher untersucht zu werden verdient.

XVII.
Untersuchungen über die Fluorverbindungen.

Von

Fremy.

(*Compt. rend. XXXVIII, 393.*)

(Erster Theil.)

Vor einigen Jahren hat Louyet einige wichtige Beobachtungen über das Fluor, die Fluorwasserstoffsäure und die Fluorverbindungen mitgetheilt. Nach ihm wurde das Fluorquecksilber beim Erhitzen in Röhren von Fluorcalcium durch trocknes Chlor zersetzt, und gab Fluor; die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, zu deren Darstellung Louyet eine Methode angab, griff das Glas nicht an und überdies musste die von Berzelius bestimmte Aequivalentzahl des Fluor verändert werden.

Diese von Louyet angegebenen Thatsachen einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, ist der Zweck meiner Untersuchungen, deren ersten Theil ich hiermit veröffentliche.

Bei einer solchen Arbeit, deren Schwierigkeiten hinlänglich bekannt sind, konnte ich nicht darauf rechnen, dass mich ein glücklicher Zufall zur Entdeckung des Fluor führen würde; allein ich sah, dass eine gründliche Untersuchung der Fluorüre in jedem Falle von Interesse für die Wissenschaft sein werde; sie musste die Kenntniss einer Reihe noch wenig bekannter Verbindungen vervollständigen, die bereits eine bedeutende Rolle in den geologischen Erscheinungen gespielt haben; sie musste den Weg angeben, der, um zur Entdeckung des Fluors zu gelangen, einzuschlagen war. Dieser Gedanke hat mir während meiner langen Arbeit ununterbrochen vorgeschwebt.

Der erste Theil meines Berichtes bezieht sich auf die Darstellung der reinen und wasserfreien Fluorwasserstoffsäure; ich bereite sie nach einer neuen Methode, indem

ich das Fluorwasserstoff-Fluorkalium in einer Platinretorte der Destillation unterwerfe.

Die so erhaltene wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, aber durch eine Mischung von Eis und Kochsalz condensirbar; sie bildet dann eine sehr bewegliche Flüssigkeit, die sich, sobald man sie aus der Kältemischung entfernt, sehr schnell verflüchtigt, sehr heftig auf Wasser einwirkt und an der Luft weisse Dämpfe verbreitet, die hinsichtlich der Intensität mit denen des Fluorbors verglichen werden können. Entgegen der Angabe von Louyet greift die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure das Glas heftig an.

Auch habe ich die Fluorwasserstoffsäure erhalten, indem ich in einer Platinröhre mittelst trocknen Wasserstoffgases Fluorblei zersetzte, das ich, um die Einwirkung des reducirten Bleis auf das Platin zu verhüten, auf ein Kohleschiffchen gebracht hatte.

Um alle Irrthümer zu vermeiden, die vor mir bei der Untersuchung unreiner Fluorüre und bei den Versuchen, das Fluor zu isoliren, begangen worden waren, wendete ich bei meinen Untersuchungen durchgängig eine aus krystallisirtem und vollständig reinem Fluorwasserstoff-Fluorkalium bereitete Säure an. Auf diesem Wege habe ich bald neue Fluorüre, bald Fluorüre erhalten, welche Eigenschaften besassen, die von Berzelius nicht angegeben worden sind.

So wird man in meiner Abhandlung eine vollständige Untersuchung der Fluorüre des Zinks, Eisens und Bleis, die ich krystallisirt erhalten habe, finden. Ferner habe ich das Protofluorür des Zinns in sehr bestimmten grossen Prismen, und ebenso Quecksilberbifluorür in deutlichen Krystallen erhalten.

Das Silberfluorür, das man als unkrystallisirbar betrachtete, kann sich aus einer concentrirten Lösung in völlig regelmässigen Krystallen ausscheiden.

In Folgendem gebe ich einige Consequenzen an, die aus meinen Untersuchungen hervorgehen. Alle Fluorüre, die ich analysirt habe, wurden direct durch Vereinigung

der reinen Säure mit wasserfreien oder wasserhaltigen Metalloxyden dargestellt.

Die Fluorwasserstoffsäure reagirt nicht auf alle Oxyde, welche durch Salzsäure angegriffen werden; so ist es mir unmöglich gewesen, Fluorwasserstoffsäure mit Goldsäure und Platinperoxyd zu verbinden. Da sich die Fluorwasserstoffsäure in dieser Hinsicht ganz wie eine Sauerstoffsäure verhält, so musste ich untersuchen, ob sie nicht auch wirklich zu den sauerstoffhaltigen Säuren gehöre. Ich habe diese Versuche, deren Ausführung mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, in meiner Abhandlung beschrieben; hier begnüge ich mich mit der Angabe, dass sie die von allen Chemikern angenommene Constitution der Fluorwasserstoffsäure bestätigt haben, und dass sie, wie mir scheint, den Charakter einer strengen Beweisführung an sich tragen, welche bis jetzt noch vermisst wurde. Aus meinen Untersuchungen geht hervor, dass drei Classen von Fluorüren unterschieden werden müssen, und dass einer jeden derselben eine Gesammtheit wichtiger, allgemeiner Eigenschaften entspricht.

Die erste Classe bilden die sauren Fluorüre oder die Fluorwasserstoff-Fluorüre. Dieselben bilden sich mit grosser Leichtigkeit, zersetzen sich in der Wärme und geben, wenn sie wasserfrei sind, neutrale Fluorüre und Fluorwasserstoffsäure; sie können in mehreren Versuchen die Fluorwasserstoffsäure ersetzen. Mittelst des Kalisalzes habe ich eine interessante, neue, organische Verbindung dargestellt, nämlich den Fluorwasserstoffäther. Ich erhalte denselben, indem ich ein Gemisch von Weinschwefelsäure und Fluorwasserstoff-Fluorkalium in einem Platinapparat der Destillation unterwerfe; er ist gasförmig und ist in seinen allgemeinen Eigenschaften der von Dumas und Peligot entdeckten, entsprechenden Verbindung des Holzgeistes ähnlich.

Die zweite Classe bilden die neutralen und wasserhaltigen Fluorüre. Dieselben sind dadurch charakterisirt, dass sie sich sehr leicht in Oxyde und Fluorwasserstoffsäure zersetzen, wenn man ihnen das zu ihrer Constitution gehörende Wasser zu entziehen sucht; sie verhalten sich

in der That wie wirkliche fluorwasserstoffsaure Salze. So entwickelt das zu dieser Classe gehörende Fluorsilber schon beim Trocknen in der Leere Fluorwasserstoffsäure und bildet Silberoxyd. Erhitzt man das wasserhaltige Fluorsilber, so entweicht Fluorwasserstoffsäure und Sauerstoff, und es bleibt ein Rückstand von sehr reinem Silber; es verhält sich also hier wie ein fluorwasserstoffsaures Silberoxyd. Das Quecksilberfluorür, das ebenfalls wasserhaltig ist, zersetzt sich in der Wärme wie das vorige Salz in Fluorwasserstoffsäure, Sauerstoff und Quecksilber.

Die dritte Classe umfasst die wasserfreien Fluorüre. Diese Salze widerstehen der Einwirkung der Wärme und können je nach der Natur des Metalls, das sie enthalten, durch Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf zersetzt werden.

Diese Eintheilung der Fluorüre in drei Classen halte ich für sehr wichtig, und die häufigen und bedeutenden Irrthümer, in die man bei Untersuchung der Florüre verfallen ist, rühren daher, dass man den Unterschied dieser Classen nicht beachtet hat. So glaubte Louyet das Fluor zu isoliren, indem er Quecksilberfluorür in der Wärme durch Chlor zersetzte. Da dasselbe der zweiten Classe angehört und wasserhaltig ist, so verhält es sich in allen seinen Reactionen wie ein fluorwasserstoffsaures Salz. Das Gas, das Louyet erhielt, war also ein einfaches Gemenge von Sauerstoff und Fluorwasserstoffsäure. Man wird in meiner Abhandlung mehrere Analysen wasserhaltiger und wasserfreier Fluorüre finden, durch die ich das Aequivalent des Fluors bestimmt habe; sie stimmen nicht mit denen von Louyet überein, bestätigen aber im Allgemeinen die von Berzelius ausgeführten.

Nach der Untersuchung und Classification der hauptsächlichsten Fluorüre musste sich meine Aufmerksamkeit auf diejenigen richten, die sich zur Isolirung des Fluors eigneten.

Ich habe zunächst insbesondere die Fluorüre der wenig oxydirbaren Metalle untersucht, da ich glaubte, sie würden unter dem Einflusse der Wärme oder anderer Agentien

Fluor entwickeln können. Allein ich erhielt hierbei kein befriedigendes Resultat.

In der That fand ich zuerst zu meiner grossen Ueberraschung, dass sich die Fluorwasserstoffsäure weder mit Goldoxyden noch mit Platinoxyden verbindet.

Das Silberfluorür verhält sich, wenn es wasserhaltig ist, wie ein fluorwasserstoffsaures Salz und entwickelt in der Wärme nur Fluorwasserstoffsäure und Sauerstoff; wenn es wasserhaltig ist, ist es unzersetzbar.

Das Quecksilberfluorür existirt nicht im wasserfreien Zustande, und im wasserhaltigen giebt es beim Erhitzen Sauerstoff und saure Dämpfe.

Demnach war zur Darstellung des Fluors von der Anwendung dieser Fluorüre abzusehen. Eine Reihe von Versuchen, auf die ich in diesem Auszuge nicht genauer eingehen kann, die ich aber in meiner Abhandlung ausführlich beschrieben habe, führte mich darauf, die wasserfreien Fluorüre der Einwirkung kräftig wirkender Zersetzungsmittel zu unterwerfen.

Gestützt auf Versuche, welche ich gegenwärtig mit Ed. Becquerel ausführe, und nach welchen geschmolzenes Chlorcalcium durch die Säule mit grosser Schnelligkeit zersetzt wird, unterwarf ich die geschmolzenen wasserfreien Fluorüre des Kaliums, Bleies und Kalkes der Einwirkung des elektrischen Stroms. Die Zersetzung ging leicht vor sich. Am positiven Pole entwickelte sich ein Gas, welches das Platin lebhaft angriff. Allein die Schwierigkeiten aller Art, denen man bei diesem Versuche begegnet, verhinderten mich bis jetzt, das Gas aufzufangen und einer genauen Prüfung zu unterwerfen.

Schwefel wirkt in der Wärme auf einige wasserfreie Fluorüre und verdrängt das Fluor; dabei bilden sich jedoch Verbindungen von Fluor mit Schwefel, die ich weiter untersuchen werde.

Die Einwirkung des Chlors auf die wasserfreien Fluorüre und insbesondere auf Fluorcalcium musste mir wichtige Resultate liefern. Alle Versuche wurden in Platinröhren angestellt, welche in der Rothglühhitze von Chlor nicht angegriffen werden; das Gas wurde auf das Sorgfältigste

durch mehrere Röhren mit wasserfreier Phosphorsäure getrocknet, um die so rasche Einwirkung des Wasserdampfes auf die Fluorüre zu verhüten. Ich fand, dass das trockne Chlor bei der Hitze des Schmiedefeuers das Fluorcalcium sehr langsam zersetzt; es entweicht ein Gas, welches das Glas lebhaft angreift und Fluor zu sein scheint.

Sauerstoff, in gleicher Weise bei der Hitze des Schmiedefeuers über Fluorcalcium geleitet, zersetzt dasselbe rascher als das Chlor, dabei entweicht wie beim vorigen Versuch ein Gas, welches Glas angreift. Leider musste ich die Versuche über die Isolirung des Fluors unterbrechen, da mir bei denselben schon drei Platinröhren durchlöchert worden waren.

Endlich findet man in meiner Abhandlung Versuche über die Einwirkung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Schwefelkohlenstoffdampfes auf die verschiedenen Fluorüre. Sie sollten Aufschluss über die Constitution der wasserfreien Fluorüre geben.

XVIII.

Ueber das Verhältniss, in welchem isomorphe Körper zusammen krystallisiren, und den Einfluss desselben auf die Form der Krystalle.

Von

C. Rammelsberg.

(Pogg. Ann. 1854. No. 3. XCI. p. 321.)

Die Fragen, welche der Verf. durch eine Reihe von Versuchen zu beantworten suchte, sind folgende:

1) Ist das Verhältniss zweier oder mehrer isomorpher Körper in ihren Mischungen ein stöchiometrisch-einfaches oder innerhalb weiter Grenzen unendlich differirendes?

2) Giebt es eine Grenze, wo in der Auflösung zweier Substanzen von verschiedener Krystallform bei analoger Zusammensetzung, aus denen isomorphe Krystalle der einen und andern Mischung erhalten werden können, das Verhältniss der isomorphen Substanzen Anlass zur Entstehung der zweiten Form giebt? Aus einer Mischung von Kupfervitriol und Eisenvitriol erhält man bekanntlich sowohl Krystalle mit 5 At. Wasser von der Form des ersteren, als auch mit 7 At. Wasser von der Form des letztern.

3) Sind die Krystalle isomorpher Mischungen homogen oder nicht? Die aus Auflösungen zweier isomorpher Verbindungen erhaltenen Krystalle lassen Homogenität vermuthen, es wäre aber auch möglich, dass bei ihrer Bildung keine Juxtaposition sondern eine Ueberlagerung stattgefunden, wie dies künstlich erreicht werden kann, wenn man einen fertigen Krystall in der Lösung einer isomorphen Mischung sich vergrössern lässt.

Die Frage, in welchen Beziehungen die Modificationen der äussern Form isomorpher Körper zu ihrer chemischen Natur stehen, lässt sich noch nicht beantworten; denn bei der Unvollkommenheit der Krystalle gestattet die meist zu geringe Differenz in den Winkeln der gleichartigen Flächen keine genaue vergleichende Beobachtung. Ueber die Modificationen lässt sich nur Allgemeines sagen. So krystallisirt z. B. der Eisenvitriol für sich mit der grössten Anzahl von Flächen, während die isomorphen Mischungen, in die er eingeht, stets weniger, oft das Minimum zeigen.

Die chemischen Verbindungen, welche der Verf. in das Bereich seiner Untersuchungen gezogen, sind die schwefelsauren Salze von Magnesia, Eisenoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd, Kupferoxyd, salpetersaure Baryterde, salpetersaures Bleioxyd, gewöhnlicher Alaun und Chromalaun, schwefelsaures und chromsaures Kali und die Mischungen wurden stets nur mit zwei Salzen gemacht. In Bezug auf die genaue krystallographische Bestimmung des Bittersalzes, Eisen- und Zinkvitriols verweisen wir auf das Original. Die Resultate der Versuche über die Mischungen sind folgende:

I. Schwefelsaure Talkerde $\dot{Mg}\dddot{S} + 7\dot{H}$ und *schwefelsaures Zinkoxyd* $\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{H}$.

a. **100** Th. Bittersalz mit **116,5** Th. Zinkvitriol, also gleiche Atome beider, lieferten in sechs verschiedenen Krystallisationen Krystalle von gleicher Zusammensetzung.

b. **100** Th. Bittersalz mit **58** Th. Zinkvitriol, also **2** At. des erstern auf **1** At. des letztern, gaben drei Anschüsse von Krystallen ($2\dot{Mg}\dddot{S} + 7\dot{H} + \dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{H}$).

c. **1** At. Bittersalz und **2** At. Zinkvitriol gaben Krystalle, von denen die des ersten Anschusses gleichfalls das ursprünglich gewählte Verhältniss besassen.

Dieser Fall, dass das Verhältniss der beiden Salze das ursprünglich gewählte bleibt, tritt selten ein und ist wahrscheinlich durch die ziemlich gleiche Löslichkeit der Sulfate von Talkerde und Zinkoxyd bedingt.

II. Schwefelsaures Eisenoxydul $\dot{Fe}\dddot{S} + 7\dot{H}$ und *schwefelsaure Talkerde* $\dot{Mg}\dddot{S} + 7\dot{H}$.

Aus **100** Th. Bittersalz und **113** Th. Eisenvitriol wurden in sieben verschiedenen Anschüssen Krystalle gewonnen, von denen die vier ersten hell grünlich-blau, sehr schön und von der Form des Eisenvitriols waren. Die fünfte Krystallisation lieferte gleichzeitig heller gefärbte Krystalle von der Form des Bittersalzes und noch reichlicher fanden sich letztere im sechsten und siebenten Anschuss. Der procentige Gehalt an Basen war:

a. in den Krystallen von der Form des Eisenvitriols:

	1.	2.	3,	4.	5 a.	6 a.
$\dot{Fe}$	18,15	16,19	14,17	12,69	12,31	12,41
$\dot{Mg}$	5,22	6,41	7,33	8,43	8,88	9,48

b. in den Krystallen von der Form des Bittersalzes:

	5 b.	6 b.	7.
$\dot{Fe}$	5,06	5,00	5,56
$\dot{Mg}$	12,84	13,56	12,90

Bei spätern Versuchen lieferte schon die vierte Krystallisation Krystalle von der Form b in überwiegender

Menge, die fünfte dieselben allein, und in der sechsten und siebenten erschienen wieder, wenn auch untergeordnet, Krystalle von der Form a.

Es scheint also die Form des Eisenvitriols aufzutreten, wenn gleiche Atome Eisenvitriol und Bittersalz, oder mehr als 1 At. Vitriol gegen 1 At. Bittersalz und wenn 2—3 At. Bittersalz auf 1 At. Vitriol vorhanden sind. Dagegen tritt die Form des Bittersalzes auf, wenn auf 1 At. Eisensalz 3,5—5 At. Magnesiasalz genommen wird.

Die Krystalle von der Form des Eisenvitriols zeigten annähernd ziemlich einfache Verhältnisse der Mischung von 2 At. : 1 At.; 3 : 2; 1 : 1; 3 : 4; 2 : 5.

Mischungen aus 2 At. Eisenvitriol und 1 At. Bittersalz und 1 At. Eisenvitriol gaben in den drei, resp. zwei ersten Anschüssen nur Krystalle von der Form des Eisenvitriols. Dieselben zeigen weniger Flächenreichthum als die aus der Lösung von gleichen Atomen beider Salze.

Um die Homogenität derartiger Krystalle zu prüfen, wurde eine Anzahl Krystalle, in denen das Verhältniss von $\dot{F}e : \dot{M}g = 2 : 1$ war, unzerkleinert mit Wasser behandelt, bis die Hälfte gelöst war und der Rest für sich gelöst. Beide Flüssigkeiten enthielten die Basen in demselben Verhältniss. Die Krystalle waren also, so weit sich untersuchen liess, von gleicher Zusammensetzung.

III. Schwefelsaures Eisenoxydul $\dot{F}e\dddot{S} + 7\dot{H}$ und *schwefelsaures Zinkoxyd* $\dot{Z}n\dddot{S} + 7\dot{H}$.

Aus einer Mischung gleicher Atome beider Vitriole enthielten die vier ersten Anschüsse nur Krystalle von der Form des Eisenvitriols, die beiden letzten von der Form des Zinkvitriols. Dieselben enthielten:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
$\dot{F}e$	17,30	14,16	12,91	11,00	4,75	2,69
$\dot{Z}n$	9,25	12,02	14,89	18,10	24,13	25,83

In 1—4 sind demnach die Salze in dem Atomverhältniss von $\dot{F}e : \dot{Z}n = 2 : 1$, $4 : 3$, $1 : 1$, $2 : 3$; in 5 und 6 im Verhältniss von $1 : 4$ und $1 : 8$.

IV. Schwefelsaures Manganoxydul $\dot{Mn}\dddot{S} + 5\dot{H}$ und *schwefelsaures Eisenoxydul* $\dot{Fe}\dddot{S} + 7\dot{H}$,

in gleichen Atomgewichten vermischt, gaben unter sieben Krystallisationen in den fünf ersten blaugrüne Krystalle mit 7 At. Wasser von der Form des Eisenvitriols, in denen die Basen wie folgt enthalten waren:

	1.	2.	3.	4.	5.
$\dot{Fe}$	18,19	17,06	14,34	11,42	6,94
$\dot{Mn}$	7,96	8,78	11,55	14,03	18,76

Die beiden andern Krystallisationen lieferten blassrothe Krystalle von anderer Form mit 4 At. Wasser, in denen das Verhältniss der Basen dieses war:

	6.	7.
$\dot{Fe}$	1,49	1,48
$\dot{Mn}$	31,14	30,00

Die Krystallform dieses Anschusses war augenscheinlich dieselbe, welche das schwefelsaure Manganoxydul annimmt, wenn es zwischen 20°—30° krystallisirt.

V. Schwefelsaures Manganoxydul $\dot{Mn}\dddot{S} + 5\dot{H}$ und *schwefelsaure Talkerde* $\dot{Mg}\dddot{S} + 7\dot{H}$,

in gleichen Atomen gemischt, wurden in sieben Krystallisationen verarbeitet; die drei ersten hatten die Form des Bittersalzes, die andern die des Eisenvitriols. Der Procentgehalt der Basen und des Wassers war:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
$\dot{Mg}$	10,95	10,23	9,19	5,34	4,93	4,49	3,45
$\dot{Mn}$	8,63	9,07	12,30	17,75	18,27	19,94	21,96
$\dot{H}$	49,95	49,09	48,49	47,35	47,55	47,01	
Sauerstoffverhältniss von $\dot{Mg}$: $\dot{Mn}$	2,27:1	2,02:1	1,33:1	1:1,87	1:2,08	1:2,53	1:3,56

VI. Schwefelsaures Manganoxydul $\dot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$ und *schwefelsaures Zinkoxyd* $\dot{\mathrm{Zn}}\dddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\mathrm{H}}$,

in gleichen Atomgewichten gaben unter acht Krystallisationen die beiden ersten in der Form des Zinkvitriols, die andern in der des Eisenvitriols. Es ist in ihnen das Sauerstoffverhältniss von $\dot{\mathrm{Zn}} : \dot{\mathrm{Mn}}$ wie:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
3,18 : 1	2,5 : 1	1 : 1,16	1 : 1,26	1 : 1,33	1 : 1,4	1 : 1,62	1 : 2,16

VII. Schwefelsaures Kupferoxyd $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$ und *schwefelsaures Manganoxydul* $\dot{\mathrm{Mn}}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$,

in gleichen Atomgewichten, gaben in sechs Krystallisationen zwar in der Farbe etwas verschiedene, in der Form aber gleiche Krystalle mit 5 At. Wasser, in denen das Sauerstoffverhältniss von $\dot{\mathrm{Cu}} : \dot{\mathrm{Mn}}$ war:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
9,0 : 1	6,5 : 1	4,5 : 1	1 : 1,56	1 : 2,45	1 : 4,65

VIII. Schwefelsaures Kupferoxyd $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$ und *schwefelsaure Talkerde* $\dot{\mathrm{Mg}}\dddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\mathrm{H}}$,

zu gleichen Atomgewichten gemischt, lieferten schon beim ersten Krystallanschuss Krystalle zweierlei Form, dunkelblaue von der Form des Kupfervitriols und hellblaue von der Form des Eisenvitriols. Der zweite Anschuss bestand aus dunkeln der ersten Art, der dritte, vierte und fünfte aus Krystallen von Eisenvitriolform. In andern Versuchen wurde nur zweimal krystallisirt und zuerst die Form des Kupfervitriols, dann die des Eisenvitriols erhalten.

Das Sauerstoffverhältniss von $\dot{\mathrm{Cu}} : \dot{\mathrm{Mg}}$ war:

1.	2.	3.	4.	5.	6.
9,6 : 1	7 : 1	1 : 1	1 : 1,7	1 : 2,1	1 : 2,9
Form des Kupfervitriols.		des Eisenvitriols.			

IX. Schwefelsaures Kupferoxyd $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{S}} + 5\dot{\mathrm{H}}$ und *schwefelsaures Zinkoxyd* $\dot{\mathrm{Zn}}\dddot{\mathrm{S}} + 7\dot{\mathrm{H}}$,

in gleichen Atomgewichten, gaben bei der ersten und

zweiten Krystallisation, und zu 1 At. des erstern mit 2 At. des letztern gemischt, bei der ersten Krystalle von der Form des Kupfervitriols, bei der andern Krystallisation von der Gestalt des Eisenvitriols. Das Sauerstoffverhältniss des $\dot{Cu}$: $\dot{Zn}$ war:

9,7 : 1 5,3 : 1 4,8 : 1
Form des Kupfervitriols.

1 : 1,9 1 : 2,6 1 : 1,58 1 : 1,4 1 : 2,35 1 : 3,35 1 : 5
Form des Eisenvitriols.

X. *Schwefelsaures Kupferoxyd* $\dot{Cu}\dddot{S} + 5\dot{H}$ und *schwefelsaures Eisenoxydul* $\dot{Fe}\dddot{S} + 7\dot{H}$,

zu gleichen Atomen gaben vier Anschüsse von der Form des letztern, in denen das Sauerstoffverhältniss von $\dot{Cu}$: $\dot{Fe}$ war 1 : 1,8, 1 : 1,45, 1 : 1; 1,2 : 1, ausgezeichnet durch die sehr einfache Form des Prismas mit der basischen Endfläche. Sie zeigten eine in der Intensität abnehmende blaue Farbe.

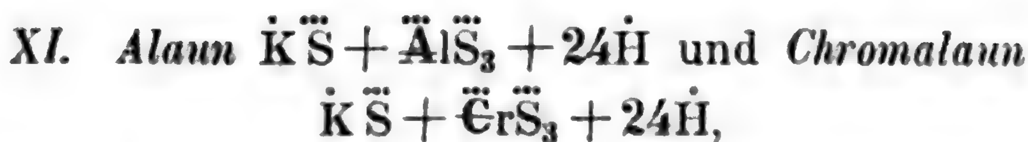
In der Mischung von 1 Atomgew. Kupfervitriol mit 2 At. Eisenvitriol nahmen sehs Anschüsse ebenfalls sämmtlich die Form des Eisenvitriols an; in ihnen war das Sauerstoffverhältniss des $\dot{Cu}$: $\dot{Fe}$:

1 : 3,17 1 : 3,08 1 : 2,65 1 : 2,39 1 : 2,31 1 : 2,09 1 : 1,35 1 : 1.

Ihre Farbe war blaugrün. Zuletzt bildeten sich aus der Mutterlauge blaue Krystalle von der Form des Kupfervitriols.

In einer Mischung von 2 Atomgew. Kupfervitriol und 1 Atomgew. Eisenvitriol bildeten sich zuerst hellblaue Prismen von Gestalt des Eisenvitriols, die gleiche Atome $\dot{Cu}$ und $\dot{Fe}$ enthielten.

Erst als 4 Atome Kupfervitriol mit 1 At. Eisenvitriol gemischt waren, bildeten sich in dem ersten Anschuss neben Krystallen von der Form des Eisenvitriols auch solche von der Gestalt des Kupfervitriols und diese enthielten auf 1 At. $\dot{Fe}$ 18 At. $\dot{Cu}$ und 5 At. $\dot{H}$.

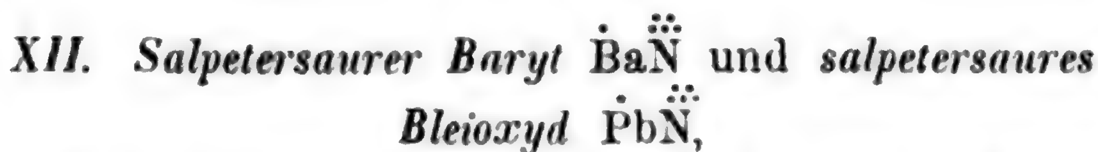


XI. Alaun $\dot{K}\dddot{S} + \ddot{Al}\dddot{S}_3 + 24\dot{H}$ und *Chromalaun* $\dot{K}\dddot{S} + \ddot{Cr}\dddot{S}_3 + 24\dot{H}$,

zu gleichen Atomen gelöst, gaben beim freiwilligen Verdunsten Octaëder, in denen bei sechs Proben das Sauerstoffverhältniss der $\ddot{Al} : \ddot{Cr}$ wie

5,6:1   2:1   1:1,3   1:2,3   1:8   1:22,5

war. Die Zusammenkrystallisation war also nach der verschiedenen Löslichkeit der beiden Alaune eingetreten.



XII. Salpetersaurer Baryt $\dot{Ba}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$ und *salpetersaures Bleioxyd* $\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$,

in gleichen Atomgew. gelöst, lieferte sieben Krystallisationen in Octaëdern mit Flächen des Würfels, in denen das Sauerstoffverhältniss der $\dot{Ba} : \dot{Pb}$

5,2:1   4,4:1   2,84:1   1,34:1   1:1,8   1:4,5   1:8,3   1:11,2

war. Auch hier wie im vorigen Fall entspricht die Verschiedenheit der Zusammensetzung der ungleichen Löslichkeit der beiden Salze.

XIII. Schwefelsaures Kali $\dot{K}\dddot{S}$ und *chromsaures Kali* $\dot{K}\dddot{Cr}$

in gleichen Atomgew. gaben in drei Krystallisationen intensiv gelbe Krystalle von der Form beider Salze, in denen das Sauerstoffverhältniss der $\dddot{S} : \dddot{Cr}$

19,4:1   7,6:1   1:1,9

war, also auch übereinstimmend mit der verschiedenen Löslichkeit der angewandten Salze.

Schliesslich erwähnt der Verf. einige Versuche Monheim's (Verhandl. d. naturhist. Vereins d. preuss. Rheinlande, IX. Jahrg.), aus denen der Einfluss der verschiedenen Löslichkeit ihrer Componenten auf die Zusammensetzung isomorpher Verbindungen hervorgeht. Derselbe erhielt aus der Lösung gleicher Atomgewichte von $\dot{K}\dddot{S}$ und $NH_4\dddot{S}$ fünf Krystallisationen, in denen das Atomverhältniss nahezu 1:6, 1:3, 1:1, 2:1, 6:1 war. Durch Kochen von Chlorsilber mit Chlornatrium erhielt er Krystalle, die auf

1 At. AgCl 4,4—9—16—20—95 At. NaCl enthielten. Eben so stellte er Verbindungen von Kupferchlorür mit Chlorkalium dar, worin 1 At. €uCl mit 3 KCl, 4 €uCl mit 5 KCl und 3 €uCl mit 2 KCl vereinigt waren.

XIX.

Ueber die Verluste, welche die Mineralien in der Hitze erleiden.

Von

H. Sainte-Claire Deville und **Fouqué**.

(*Compt. rend. t.* XXXVIII, p. 317.)

Die Verluste, welche die kieselsäurehaltigen Mineralien in der Wärme erleiden, rühren im Allgemeinen von der Gegenwart des Wassers, des Fluors und des Bors her. Eine grosse Anzahl von Analysen beweist, dass die Temperatur, bei welcher das Wasser der Mineralien entweicht, sehr fern liegt von der, bei welcher das Fluor beginnt sich zu verflüchtigen. Wir bedienen uns zweier Lampen zum Glühen, die eine, kleinere, wird durch ein Gemisch von Alkohol und Terpenthinöl genährt und ist mit einem Luftrohr versehen; sie verjagt alles Wasser, und man kann bei einer geregelten Anwendung derselben jeden Verlust an Fluor vermeiden. Die andere, grössere Lampe, in welcher Dämpfe von Terpenthinöl gebrannt werden, hat der Verf. in den *Compt. rend. XXXVII*, **1003** beschrieben. Bei der Temperatur, welche durch sie erreicht wird, entweicht alles Fluor.

Die meisten Silikate enthalten bekanntlich Fluor. Die Natur der Verluste, die sie im Feuer erfahren, schwankt mit ihrer Zusammensetzung. Die Beziehung nun, welche zwischen der Zusammensetzung des flüchtigen Theils und der Zusammensetzung des Minerals stattfindet, soll hier einer genauern Untersuchung unterworfen werden.

Wir haben zwei hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wesentlich von einander verschiedene Substanzen zu unsern Versuchen verwendet. Zunächst haben wir uns ein basisches Natronsilikat bereitet, welches über der grossen Lampe durchaus Nichts verlor; zu demselben fügten wir eine gewogene Menge reines Fluorcalcium. Das Gemisch änderte beim Schmelzen über der kleinen Lampe sein Gewicht nicht. Ueber der grossen Lampe verflüchtigte sich alles Fluor, und zwar in einer solchen Form, dass nicht die geringste Spur Silicium mit fortgerissen wurde. In der That war der Platintiegel, in welchem das Glühen vorgenommen worden war, durchaus nicht getrübt, was nach der Zersetzung des Fluorsiliciums hätte der Fall sein müssen, wenn die geringste Spur entwichen wäre, und wir haben durch die Analyse des glasigen Rückstandes die angewendete Kieselsäure fast vollständig wieder gefunden. Es war kein Fluor zurückgeblieben, und der Kalk, der auf Kosten des Fluorcalcium gebildet war, ersetzte Aequivalent für Aequivalent einen Theil des Natrons, welcher verschwunden war. Die verflüchtigte Substanz war also reines Fluornatrium.

Ein anderer Versuch wurde mit Topas angestellt. Derselbe verlor im Feuer 23 p. C. im Mittel und zwar rührte dieser bedeutende Verlust von reinem Fluorsilicium her*). Wir haben dies nachgewiesen, indem wir mittelst einer Combination kleiner, concentrischer, aufrechtstehender und umgekehrter Tiegel, in deren Mittelpunkt der Topas vollständig isolirt war, die Dämpfe über Kalk leiteten. Das ganze System verlor beim Glühen nicht merklich an Gewicht. Durch einen neuen Versuch, der hier nicht genauer beschrieben werden kann, überzeugten wir uns, dass der Kalk Fluorcalcium und kieselsauren Kalk enthielt; und zwar fanden sich in diesen Verbindungen Fluor und Silicium in dem Verhältniss von 3 Aeq. zu 1 Aeq., woraus hervorgeht, dass die flüchtige Substanz reines Fluorsilicium war.

*) Das Thonerdesilicat, welches den bei dieser Operation bleibenden Rückstand bildete, ist durch seine Unschmelzbarkeit ausgezeichnet. Es widerstand, ohne sich zu verändern, der Hitze des schmelzenden Platins.

Der Winkel, welchen die optischen Axen bilden, variirt: in entsprechender Weise erleiden die weissen Topase durch das Feuer einen grösseren, die gelben einen geringeren Verlust, indem sie mit der Neigung der optischen Axen die Farbe verändern. Man musste vermuthen, dass diese Erscheinung von der Variation zweier isomorpher Elemente herrühre, die sich vertreten können, ohne dadurch die relative Lage der Krystallflächen merklich zu ändern. Dies scheint uns für den Topas vollkommen richtig, wenn man für die Formel desselben $3Si \left\{ \begin{matrix} O \\ Fl \end{matrix} \right\}_3 4\,Al_2\,O_3$ annimmt, wo die in einer Verticallinie stehenden Elemente isomorph sind. Die weissen Topase unterscheiden sich zufolge unserer Analysen nur dadurch von den gelben, dass in ihnen eine grössere Menge Sauerstoff durch Fluor ersetzt ist. Forchhammer's Analysen führen zu gleichen Resultaten.

Zwischen die Topase, welche nur Fluorsilicium verlieren, und die fluorhaltigen basischen Gläser, welche nur Fluorkalium verlieren, tritt eine Anzahl von Mineralien, bei welchen wir eine specielle Methode der Analyse anwenden, die auf Verflüchtigung unter bestimmten Bedingungen begründet ist. Wir können der Bestimmung des Fluors als Fluorcalcium wenig Vertrauen schenken, da sich letzteres beim Glühen ausserordentlich leicht zersetzt, und man es durch Fällen nur selten rein erhält.

Unter den fluorhaltigen Mineralien, welche zwischen denen stehen, die im Feuer das Silicium abgeben und denen, die es zurückhalten, sind die Mineralien mit Lithion als Basis zu nennen, insbesondere der Lepidolith. Derselbe giebt über der grossen Lampe eine sehr intensiv rothe Flamme, und man kann so, ebenso wie durch die Analyse, die Verflüchtigung einer beträchtlichen Menge des Lithions nachweisen. Dies bestätigt die Vermuthung Ch. Sainte-Claire Deville's über die Abweichungen der Analysen, bei welchen man gleichzeitig nach dem Glühen das Lithium und das Fluor bestimmt hat.

XX.
Ueber die Analyse der zu hydraulischem Kalk und Mörtel dienenden Kalksteine in ihren näheren Bestandtheile.

Von

A. Sainte-Claire Deville.

(Compt. rend. t. XXXVII, p. 1001.)

Ich habe versucht, eine neue allgemeine Methode der chemischen Analyse einzuführen und mich dabei auf einige Grundprincipien gestützt, die, wie mir scheint, bis jetzt verkannt worden sind. In einer frühern Abhandlung*) habe ich angegeben, welche Vortheile das Glühen bei schwacher Hitze, die Vermeidung von Fällungsmitteln und die ausschliessliche Anwendung gasförmiger oder flüchtiger Reagentien bieten. Salpetersäure und salpetersaures Ammoniak kommen bei diesem Verfahren vorzüglich zur Anwendung, und ich habe dasselbe das Verfahren auf *gemischtem Wege* genannt. Später werde ich zeigen, wie man sich desselben zur Analyse der eigentlichen metallischen Körper bedienen kann; jetzt beabsichtige ich nur anzugeben, wie man das salpetersaure Ammoniak bei der Untersuchung der näheren Bestandtheile in den Kalksteinen zu hydraulischem Kalk und in den Mörteln anwenden kann.

Die Aufgabe, die ich mir gestellt habe, ist eine doppelte: aus einem Kalkstein zu hydraulischem Kalk den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia auszuziehen, ohne den Thon und die Substanzen zu verändern, die jene begleiten; und aus einem Mörtel den freien Kalk, den er enthält, auszuziehen und die hydraulisirende Substanz, das Thonerde-Kalksilikat zu isoliren, welches die Säuren und eine grosse Menge Wasser so schnell verändern, wie alle Silikate mit überschüssiger Basis.

*) Dies. Journ. LX, p. 1.

Alle diese Analysen werden nur mit salpetersaurem Ammoniak ausgeführt.

Dieses Salz löst bei Gegenwart von Wasser in der Siedhitze den kohlensauren Kalk auf; es entweicht kohlensaures Ammoniak und die den Kalk begleitenden Substanzen bleiben unangegriffen; sie können gewogen werden. Man prüft diese thonigen Substanzen sorgfältig und bestimmt ihre Zusammensetzung nach der schon angegebenen Methode. Es ist rathsam, vor allem das Eisen zu entfernen, indem man die Substanz in einem Strome von Chlorwasserstoffgas erhitzt.

Die Untersuchung des freien Kalks in den Mörteln gelingt, indem man letztere in einem *Ann. d. Chim. et de Phys. t. XXXIII, p.* 85 beschriebenen Apparate in der Kälte mit salpetersaurem Ammoniak in Berührung bringt. Dieser Apparat gestattet, wenn man einen Vorschlag von Schlösing und die Methode von Peligot befolgt, statt der directen Bestimmung des freien Kalks in den Mörteln, eine einfache Titrirmethode mittelst Schwefelsäure anzuwenden.

Noch theile ich eine Beobachtung mit, welche die erste Folge der Anwendung meiner Methoden gewesen ist. Der graublaue Kalkstein, welchen man in Vassy zur Darstellung von Mörtel benutzt, enthält ausser Bitumen eine Menge Kies, die über 6 p. C. beträgt. Man überzeugt sich davon, wenn man ein Stück des Steins an der Luft bis zum Rothglühen erhitzt. Das Bitumen brennt bald, und darauf verbreitet sich ein sehr starker Geruch nach schwefliger Säure; übrigens entzieht Schwefelkohlenstoff der Substanz durchaus keinen Schwefel. Ebelmen*) hatte die Gegenwart von Kies im Jurakalk nachgewiesen, und er glaubte sogar, dass alle graublauen Kalksteine kiesig seien. Das ist nun die gewöhnlichste Farbe der Kalksteine zum hydraulischen Kalk; man muss also annehmen, dass dieselben im Allgemeinen kiesig sind.

Ich musste natürlich voraussetzen, dass der Mörtel selbst Gyps enthielte, und in der That habe ich dies für den

*) *Compt. rend. XXXIII, p. 681.*

Mörtel von Vassy, welcher fast 5 p. C., und für den römischen Mörtel von Pouilly*), welcher $3^1/_2$ p. C. enthält, nachgewiesen.

Man sieht ein, von welchem Interesse in praktischer Hinsicht die Untersuchung der nähern Bestandtheile der Kalksteine und Mörtel ist, von welcher Wichtigkeit die accidentiellen Substanzen, als Kies und Gyps sind, und welchen Einfluss sie auf die Erhaltung oder Veränderung der Mörtel in verschiedenen Flüssigkeiten üben können. Allein dieser Gegenstand gehört zu denjenigen, welche Paul Michelot, Ingenieur der Brücken und Strassen, und ich in einer ausführlichen Arbeit behandeln; wir werden die Hauptresultate derselben in Kurzem mittheilen.

XXI.
Ueber das Aluminium.

Die *Compt. rend.* Bd. XXXVIII, 555 enthalten einen Brief Wöhler's an Dumas, worin der Entdecker des Aluminiums einen Auszug seiner zweiten Arbeit über das Aluminium vom Jahre 1845 mittheilt, welche in Frankreich unbekannt geblieben zu sein scheint.

Herr Dumas hat diesen Brief vorher Herrn Deville vorgelegt und letzterer hat bei dieser Gelegenheit einige weitere Mittheilungen über seine Arbeiten in Betreff des Aluminiums gemacht, die wir hier folgen lassen.

Das Metall, das ich mittelst Natrium, aber in ganz andern Apparaten, als den bisher angewendeten, erhalten habe, scheint sich von dem Aluminium Wöhler's wesentlich durch die Reinheit seiner Reactionen zu unterscheiden. Der Unterschied ist Verunreinigungen zuzuschreiben, die unmöglich vermieden werden können, wenn man Platingefässe anwendet, selbst wenn man nach der von Wöhler

*) Diese Substanzen kommen aus der Sammlung der Lorbonne.

*neuerlich**) veröffentlichten Methode operirt. Ich habe seine Versuche auf das Sorgfältigste wiederholt, und, wie Wöhler, das Aluminium als graues metallisches Pulver erhalten. Allein bei genauerer Prüfung bemerkt man schon mit blossem Auge kleine, geschmolzene, zinnweisse metallische Kugeln, deren viele die Grösse einer Stecknadelkuppe besitzen.

Genaue Analysen bewiesen die Gegenwart von Natrium und Platin in dieser Substanz, deren Schmelzung durch die Hitze der lebhaften Reaction, während welcher sie sich bildet, bewirkt wird, und sonst nur noch durch die Löthrohrflamme erreicht werden kann. Diese Temperatur ist eine sehr hohe, namentlich im Vergleich zu derjenigen, welche ich anwende, um das Aluminium zu schmelzen, und welche zwischen den Schmelzpunkten des Zinks und Silbers liegt. Die Gegenwart des Platins**) wird diese bedeutende Differenz erklären. Die Anwesenheit des Natriums nimmt dem Metalle die meisten charakteristischen Eigenschaften. Denn das Aluminium zersetzt nach Wöhler das Wasser bei 100° und löst sich in schwachen Säuren. Nun wurde ein 0,1498 Grm. schwerer Aluminiumdraht über eine halbe Stunde mit kochendem Wasser in einem Glasgefässe in Berührung gelassen. Seine Oberfläche wurde nicht matt, das Wasser nicht trübe und der Draht hatte sein Gewicht nicht verändert***). Kügelchen, die kaum einige Milligramme wogen, wurden fast drei Monate in

---

*) *récemment* sagt das Original. Die Arbeit Wöhler's ist aber, wie ausdrücklich in dem Briefe an Dumas erwähnt wird, vor neun Jahren erschienen. Es ist so leicht zu entschuldigen, wenn Herr Deville die zweite Arbeit Wöhler's bei seinen Untersuchungen nicht gekannt hat, dass kaum der Zweck der seltsamen Wendungen zu begreifen ist, welche man dieser Angelegenheit zu geben versucht hat. D. Red.

**) Bei niederer Temperatur wirkt das Aluminium auf das Platin, wie das Quecksilber auf das Silber.

***) Fast alle Dampfblasen gingen vom Aluminium aus, welches, da es leicht ist, sich in der Flüssigkeit stark bewegt. Man könnte glauben, dass eine Wasserstoffentwicklung stattfände. Allein bei einem Platindraht traten dieselben Erscheinungen in noch höherem Grade ein, während das Metall auf dem Boden des Gefässes blieb.

verdünnter Schwefelsäure oder schwacher Salpetersäure gelassen, und schienen keine Veränderung zu erleiden. In kochender Salpetersäure geht die Lösung so langsam vor sich, dass ich von derselben als Lösungsmittel bei meinen Analysen absehen musste. Lässt man endlich ein Aluminiumkügelchen auf in einem Silbergefäss rothglühendes und geschmolzenes kaustisches Natron fallen, so widersteht es auch der Einwirkung dieses kräftigen Reagens. Das bei diesen Versuchen angewendete und analysirte Aluminium war vollkommen rein. Auf diese Eigenschaften und die Unveränderlichkeit des Metalls an der Luft stützte ich meine Hoffnung, eine Substanz gefunden zu haben, die brauchbar werden könne.

Endlich erhält man nach Wöhler's Methode das Aluminium in mikroskopischen Kügelchen oder höchstens in Kügelchen von der Grösse einer Steknadelkuppe, je nach den Zufälligkeiten der Reaction. Meine Methode dagegen liefert Metallkönige, deren Grösse nur von der Menge der angewendeten Substanzen abhängt. Sie wurde von mehreren Mitgliedern der Akademie der Prüfung unterworfen, und bis jetzt hat sie mich noch nie im Stiche gelassen. Noch füge ich hinzu, dass das Aluminium, welches ich gegenwärtig durch einen neuen Process, ohne Anwendung irgend eines reducirenden Alkalimetalls erhalte, in keiner Weise von demjenigen abweicht, welches ich in reinem Zustande nach der veränderten Wöhler'schen Methode dargestellt habe. Ich erlaube mir Ihnen eine Probe davon zuzusenden. Dies ist eine Platte, die noch durch die Walze gehärtet ist.

Ich hoffe, dass Niemand die Empfindungen, die mich bei dieser Discussion beherrschen, verkennen wird; meine Versuche können nur dazu beitragen, dass eine der schönsten Entdeckungen Wöhler's mehr geschätzt wird, und ich preise mich glücklich, bei der Untersuchung eines so schwierigen Gegenstandes, den man hätte für erschöpft halten können, einige bestimmte Thatsachen festgestellt zu haben.

Im Uebrigen sind andere und zwar gewöhnlichere Metalle als das Aluminium vielleicht weniger genau gekannt,

als man glaubt, und ich hoffe, in meiner Arbeit, mit welcher ich schon seit langer Zeit beschäftigt bin, über die reinen, und nach meiner Methode, die ich später beschreiben werde, geschmolzenen Metalle, einige unerwartete Resultate veröffentlichen zu können.

Erlauben Sie mir beispielsweise das Nickel und das Kobalt anzuführen, welche nützliche physikalische Eigenschaften besitzen, z. B. eine bemerkenswerthe Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit. Dazu tritt eine ausserordentliche Zähigkeit, viel bedeutender als die des Eisens, welche man bisher für die höchste hielt; denn nach Versuchen von Wertheim mit Drähten von gleichem Durchmesser aus Eisen, Nickel und Kobalt verhalten sich die Gewichte, welche die Zerreissung bewirken, wie **60** für Eisen, **90** für Nickel und **115** für Kobalt, so dass die Zähigkeit des letztern beinahe das Doppelte von dem des Eisens ist. Uebrigens lassen sich Nickel und Kobalt eben so leicht schmieden wie Eisen, wobei sie sich vielleicht etwas weniger oxydiren, und sind zu gleichen Anwendungen wie Eisen geschickt.

Hinsichtlich der *Darstellung des Aluminiums und anderer Metalle der Erden und Alkalien* reclamirt Chenot (*Compt. rend. XXXVIII*, 415) bei Gelegenheit der Mittheilung H. Sainte-Claire Deville's die Priorität für seine Untersuchungen.

Er behauptet, seit dem Jahre **1847** durch Reduction der Erden mittelst Metallschwämmen eine Reihe von Legirungen dargestellt zu haben, welche bis **40** p. C. der genannten Metalle der Erden enthielten.

Er citirt folgende Stelle aus einer im Jahre **1846** der *Société d'Encouragement* gemachten Mittheilung: „Die Niederschläge dieser Metalle der Erden werden durch den Schwamm reducirt, und bilden äusserst merkwürdige Legirungen. Dies ist ein Mittel, diese Metalle zu gewinnen und ihnen Eingang in die Industrie zu verschaffen. So habe ich Baryum-, Silicium- und Aluminiumverbindungen etc. dargestellt. Alle diese Legirungen sind schön silberweiss und sehr hart, und werden an der Luft und von sauren Dämpfen nicht oxydirt; sie sind schmelzbar und lassen sich giessen."

XXII.
Krystallform des künstlichen Schwefelwismuths.

G. Rose fand (Pogg. Ann. XCI, 401), dass die künstlichen Krystalle von Schwefelwismuth, die Werther (s. dies. Journ. XXVII, 65) beschrieben hat, keine quadratischen sondern rhombische Prismen seien und ganz mit der Form des Wismuthglanzes übereinstimmen. Der Widerspruch, der früher zwischen der Form und Zusammensetzung jener Schwefelverbindung stattzufinden schien, hat sich durch neuere Versuche des Herrn Schneider, die wir nachstehend mittheilen, gelöst.

Ueber das auf trocknem Wege dargestellte Wismuthsulfuret.

Schneider hat (Pogg. Ann. XCI, 404) auf Veranlassung der vorstehenden Beobachtung G. Rose's die Versuche von Werther wiederholt und nicht allein die in den Drusen befindlichen Krystalle des Schwefelwismuths untersucht, sondern auch mehre Partien aus der derben Masse sowohl in der Nähe der Druse, als auch des Randes und fand folgende procentige Zusammensetzung:

1) für die Krystalle:

			Werther.	Heintz.
Bi	86,35	86,32	86,203	86,20
S	13,13	—	13,813	13,72
Ag	0,28	0,25		

2) für die derbe Masse:

	in der Nähe der Druse	in der Nähe des Randes
Bi	86,01	84,12
S	13,53	15,74
Ag	0,15	—

Als der Verf. die Krystalle mit Chlorwasserstoffsäure behandelte, blieben 20 p. C. eines krystallinischen Pulvers übrig, welches aus reinem Wismuth bestand, während in der Lösung nur Wismuthchlorid war. Daraus folgt, dass jene Krystalle aus BiS_3 mit beigemengtem Wismuth bestanden, und dasselbe Verhalten zeigte auch die derbe Masse.

Wenn man daher nicht annehmen will, dass die Krystalle, welche der Verf. und Werther von übereinstimmender Zusammensetzung erhielten, wirklich eine niedrigere Schwefelungsstufe BiS*) waren, die sich mit Chlorwasserstoffsäure so zersetzt, wie es die Suboxyde mit Säuren thun, unter Abscheidung von Metall, so hat es der Zufall so gewollt, dass in den Versuchen Beider gerade dieselbe Menge metallisches Wismuth dem krystallisirenden BiS_3 sich beimengte. Und eben so scheint es in Heintz's Versuchen der Fall gewesen zu sein.

Bei einer zweiten Versuchsreihe schmolz der Verf. das in der ersten erhaltene Schwefelwismuth unter Zusatz von Schwefel bei möglichst niedriger Temperatur um und goss schnell aus. Er erhielt Drusen mit schönen grossen Krystallen von der Form des Wismuthglanzes, die in 100 Th. aus

Bi	83,61	83,12
S	16,39	16,88
Ag	0,07	—

bestanden, während die derbe Masse am äussern Rande aus 82,88 p. C. Wismuth, 16,86 Schwefel und 0,03 Silber bestand. Diese Zahlen nähern sich also der Zusammensetzung des Wismuthglanzes bei weitem mehr. Auch diese Schmelzprodukte hinterliessen bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure reines Wismuth und zeigten von den Rändern nach der Mitte zu ein Steigen des Wismuthgehalts, der natürlich am Boden des Tiegels sein Maximum erreichte (90,23 p. C.).

Die Krystalle, welche der Verf. durch Zusammenschmelzen gleicher Theile BiS_3 und Wismuth erhielt, bestanden in 100 Th. aus 84,95 Wismuth und 14,96 Schwefel. Ihre Form war ebenfalls die des Wismuthglanzes.

Schliesslich hat der Verf. die vorerwähnten Schwefelverbindungen mit 83,43 und 90,23 p. C. Wismuth in einer Porzellanröhre einer 4-stündigen hohen Temperatur (fast zur Weissgluth) ausgesetzt und einen über glühendes Kupfer gehenden Kohlensäurestrom darüber geleitet. Dabei

*) Bi = 1330,38, S = 200.

verflüchtigte sich fast aller Schwefel und die Rückstände enthielten 98,24 resp. 98,45 p. C. Wismuth.

Nachschrift. In Bezug auf die beiden vorstehenden Mittheilungen der Herren G. Rose und Schneider habe ich die kleine Menge mir noch zu Gebote stehender Krystalle des Schwefelwismuths krystallographisch und chemisch noch einmal geprüft und theile das Ergebniss davon mit.

Rücksichtlich der Krystallbestimmung konnte ich mit den ausserordentlich kleinen und auf den Flächen oft gestreiften Krystallen mittelst meines kleinen Goniometers zu keinen Resultaten kommen, welche denen unseres ausgezeichneten Krystallographen gegenüber zu stellen wären. Es ist daher wohl keinem Zweifel unterworfen, dass ich den Winkel zwischen den Prismenflächen unrichtig zu 90° statt 90°,40′ und 135° statt 135°,20′ fand, dass also die Krystalle nicht quadratisch, sondern ein- und einaxig sind.

In chemischer Beziehung habe ich das Verhalten der Krystalle gegen Chlorwasserstoffsäure, wie es Hr. Schneider angiebt, ebenfalls bestätigt gefunden und ich füge nur noch hinzu, dass wenn man, wie es wohl das Wahrscheinlichste ist, eine mechanische Beimengung von Wismuth in $\bar{B}iS_3$ annimmt, dieses Wismuth hier und da selbst die ausgebildeten Krystalle des $\bar{B}iS_3$ vollkommen zu überziehen scheint. Denn als ich die Probe so lange wiederholt mit Salzsäure gekocht hatte, bis sich kein Schwefelwasserstoff durch Bleizuckerpapier mehr nachweisen liess, gaben die rückständigen heller gewordenen Krystalle dennoch mit rauchender Salpetersäure behandelt, nicht nur Schwefel in Substanz, sondern auch schwefelsauren Baryt aus der Lösung.

0,7025 Grm. Krystalle lieferten im Rückstand 0,195 Grm. (=27 p. C.) und diese gaben, mit Salpetersäure oxydirt 0,002 Schwefel und 0,051 $\dot{B}a\dddot{S}$=0,007 S.

Aus dem gelösten Chlorwismuth wurden erhalten 0,46 Grm. $\overset{\cdots}{\bar{B}i}$, welche 0,5066 $\overset{\cdots}{\bar{B}i}$ entsprechen. Demnach bestanden die Krystalle aus 78,6 p. C. $\overset{\cdots}{\bar{B}i}$ und 20,9 Bi.

Es scheint also auf trocknem Wege in der That nur $\overset{\cdots}{Bi}$ darstellbar zu sein. Aber Schneider deutet an, dass vielleicht auf nassem Wege ein niedrigeres Wismuthsulfuret zu erhalten sei. Werther.

XXIII.
Untersuchung einiger Fahlerze und eines manganhaltigen Bleiglanzes.

Die Analysen, welche Th. Landmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 364) von den genannten Mineralien anstellte, wurden mit Chlor ausgeführt, der Schwefel völlig in Schwefelsäure umgeändert, das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia, das Antimon als Schwefelantimon bestimmt und des letztern Schwefelgehalt besonders ermittelt. Das Nickel wurde nicht vom Zink getrennt, das Chlorsilber von der Gangart mit Ammoniak ausgezogen, nachdem vorher die nicht flüchtigen Chloride mittelst Salzsäure entfernt waren. Der Arsengehalt wurde ausserdem durch eine besondere Schmelzung des Minerals mit Salpeter und kohlensaurem Alkali als arsensaures Doppelsalz mit Ammoniak und Magnesia ermittelt und der Silbergehalt durch Abtreiben.

Die Resultate der Analysen sind im Mittel aus je zwei Versuchen:

	I.		II.
S	24,61		25,52
Sb	25,65		19,71
As	1,65		4,98
Cu	38,17		38,41
Fe	1,59		2,29
Zn	6,28		6,50
Ag	0,62		0,69
Ni	Spur		Spur
	98,57	Quarz	0,36
			98,46

I. war das Fahlerz von Mornshausen bei Biedenkopf (im hessischen Hinterland), in Quarz und Schwerspathgängen im Grünstein des rheinischen Uebergangsgebirges

nebst Blei- und Kupfererzen brechend, derb mit wenigen eingewachsenen Krystallen (Tetraëder mit Pyramidentetraëdern). Bruch uneben körnig, spröde. Härte = 4. Farbe licht stahlgrau, Strich dunkel kirschroth.

II. Fahlerz von dem Stahlberg bei Müsen, in Drusenräumen des Eisenspaths. Krystallinisch-körniges Aggregat meist sehr deutlich ausgebildeter Krystalle, mit wenig Quarz und Kupferkies vermengt. Bruch uneben feinkörnig, spröde. Härte = 4. Spec. Gew. = 4,58. Farbe stahlgrau bis bleigrau. Strich schwarz, etwas ins Braune.

Die Analyse beider Fahlerze stimmt mit H. Rose's allgemeiner Formel $\overset{'}{R}_4\overset{'''}{R} + 2(\overset{'}{R}_4\overset{'''}{R})$, nur scheint ein kleiner Ueberschuss von Schwefel anzudeuten, dass etwas Cu als CuS vorhanden sei.

Der *manganhaltige Bleiglanz* war ein Aggegat sehr kleiner Würfel. Härte = 2,5. Spec. Gew. = 7,11. Farbe bleigrau, Strich schwarzgrau. Fundort wahrscheinlich Hartenrod bei Gladenbach. Vor dem Löthrohr zeigte er starke Manganreaction.

Das Mineral wurde mit Salpetersäure zersetzt, das $\dot{Pb}$ völlig durch Schwefelsäure, das Eisenoxyd aus der schwach sauren Lösung durch essigsaures Natron und das Manganoxydul zuletzt durch kohlensaures Natron gefällt, der Schwefel theils als solcher, theils als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Ein geringer Silbergehalt wurde durch Abtreiben ermittelt.

Die Analyse ergab in 100 Th. im Mittel aus zwei Versuchen:

S	13,80
Pb	83,52
Fe	0,83
Mn	1,20
Ag	0,14
	99,49

XXIV.
Ueber Chloritoid von Bregratten in Tyrol und Klinochlor von Markt Leugast im Bayreuthischen und über die Scheidung von Eisenoxyd und Eisenoxydul bei diesen und ähnlichen Silicaten.

Vom
Prof. **v. Kobell.**

(A. d. Gel. Anz. d. k. Bayr. Akad. d. Wissensch.)

Ich erhielt im vorigen Sommer einige Mineralien von neuen Fundorten zu Bregratten in Tyrol und erkannte darunter einen Chloritoid, welcher grosse Aehnlichkeit mit dem vom Ural hat. Er ist von schwärzlichgrüner Farbe und kommt mit Quarz vor, welcher ihn oft in ganz feinen Spalten durchsetzt. Ich habe eine Analyse dieser Varietät mit besonderer Berücksichtigung des Gehaltes an Eisenoxyd und Eisenoxydul angestellt und zu diesem Zwecke die bisher gangbaren Methoden näher geprüft. Scheerer hat für ähnliche Silicate, welche nur schwer oder gar nicht von Salzsäure angegriffen werden, die Zersetzung mit concentrirter bis zum Kochen erhitzter Schwefelsäure in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgeschlagen. Ich habe mich überzeugt, dass diese Methode nicht verlässig ist, da, wie sich vermuthen liess, bei Gegenwart von Eisenoxydul die concentrirte Schwefelsäure bei der angegebenen Erhitzung zersetzt und Eisenoxyd gebildet wird. Es bedarf dazu keineswegs ein längeres Kochen oder Abrauchen bis zur Trockne, und natürlich kommt es dann nur darauf an, wie lange man die Behandlung mit der Schwefelsäure fortsetzt, um immer mehr Eisenoxyd zu erhalten. Um darüber einen entscheidenden Versuch zu machen, übergoss ich in einem Glaskolben pulverisirten Eisenvitriol mit einer ziemlichen Menge concentrirter Schwefelsäure, verschloss den Kolben mit einem Glasrohr, welches mit Thon und

Asbest eingepasst wurde und erhitzte ihn bis zum Kochpunkt, ohne es zum eigentlichen Kochen zu treiben. Die Dämpfe leitete ich in verdünnte Salzsäure und erkannte schon an dem Geruche der letztern, dass sich schweflige Säure gebildet habe, so wie noch auffallender daran, dass diese Salzsäure mit Zink viel Schwefelwasserstoff entwickelte, wie der reichliche Niederschlag bewies, welchen das Gas in essigsaurer Bleioxydlösung hervorbrachte. Die Salzsäure und Schwefelsäure waren vorher mit demselben Zink untersucht worden, gaben aber kein Schwefelwasserstoffgas. Durch andere Versuche überzeugte ich mich, dass eine mässig verdünnte Schwefelsäure bei Zuströmen von kohlensaurem Gas ziemlich befriedigende Resultate gebe, die besten erhielt ich aber mit einem Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und 1 Vol. concentrirter Salzsäure.

Mit dieser Mischung (ich nahm für 4 Grm. Probe 1 Vol. = $^1/_2$ Cub.-Zoll) kochte ich eine Quantität feines Pulver des Chloritoid unter Zuströmen von kohlensaurem Gas, welches in den Kolben geleitet wurde, bis die Flüssigkeit nahe auf die Hälfte eingekocht war, kühlte sie dann mit hineingebrachtem Schnee ab, neutralisirte im Kolben sogleich mit festem kohlensauren Ammoniak und zuletzt mit doppelt kohlensaurem Natron, verdünnte mit ausgekochtem in verschlossenem Gefässe erkalteten Wasser, liess in einem geschlossenen Cylinderglas sedimentiren, filtrirte, dampfte das Filtrat ein, oxydirte mit chlorsaurem Kali etc. Ich erhielt auf diese Weise das Verhältniss im Chloritoid von 0,05 Eisenoxyd und 0,279 Eisenoxydul,

Vergleichend stellte ich einen Versuch nach Hermann's Methode an. Ich erhitzte $2^1/_2$ Grm. Chloritoidpulver mit 10 Grm. fein geriebenem Boraxglas in einer kleinen Retorte von dünnem Glase, und um aller Oxydation durch Luftzutritt vorzubeugen, brachte ich die Röhre der Retorte mit einer Flasche in hermetische Verbindung, in welcher ich vor dem Versuche etwas Phosphor verbrannte und dann verschloss. Es konnte auf diese Weise nur Stickstoff mit der glühenden Masse in Berührung kommen, welchem ich vor kohlensaurem Gas den Vorzug gab, da

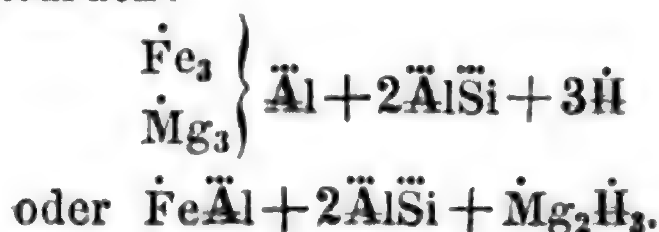
dieses möglicherweise hätte zersetzt werden können, wie man es vom geglühten Eisenspath weiss. Das Erhitzen geschah über zwei Weingeistlampen bis zum Erweichen der Retorte, wobei ein Theil der Masse geschmolzen, ein Theil nur zusammengesintert war. Beim Erkalten springt die Retorte gewöhnlich, es wurde daher ein Theil, welcher den Fluss enthielt, abgeschlagen und in einer bedeckten Schaale vollends erkalten lassen. Die Masse wurde dann mit dem anhängenden Glase zerrieben und in einem Kolben mit concentrirter Salzsäure unter Einströmen von Kohlensäure gekocht, dann mit Wasser der Kolben gefüllt, 5—6 dünne Kupferstreifen von 4,9 Grm. Gewicht hineingesteckt und wohl verschlossen. Nach zwei Tagen hatte das Kupfer 0,05 Grm. an Gewicht verloren. Die Flüssigkeit wurde filtrirt, eingedampft, mit chlorsaurem Kali oxydirt, hinlänglich gekocht und mit obigem Kupfer in einen Kolben gebracht und wie vorher verfahren. Es waren 0,30 Kupfer aufgelöst worden, davon sind 0,05 als zur Verwandlung des vorher gebildeten Kupferchlorids in Chlorür abzuziehen, kommen also 0,25 für das Eisen in Rechnung. Es ergiebt sich daraus ein Verhältniss von 0,063 Eisenoxyd zu 0,284 Eisenoxydul (0,316 Oxyd) und wenn man beide Versuche auf gleiche Mengen Eisenoxyd berechnet, so zeigt der Versuch mit der Schwefelsalzsäure 0,279 Eisenoxydul, der Versuch mit Borax und mit der Kupferprobe 0,2695. Die Versuche stimmen also befriedigend überein. Ich möchte aber doch die Hermann'sche Methode unter den erwähnten Cautelen der Behandlung mit Schwefelsalzsäure vorziehen, denn um die letztere mit kohlensaurem Ammoniak zu neutralisiren, bedarf man dessen eine grosse Menge und können beim Auswaschen und Filtriren leichter Fehler entstehen, als bei der Behandlung der mit Borax aufgeschlossenen Masse mit Salzsäure und Kupfer.

Bei der vollständigen Analyse des Chloritoids von Bregratten wurde die Probe mit Kali aufgeschlossen, das Eisen als Oxyd bestimmt und nach den oben angeführten Versuchen das Oxydul berechnet.

Die Analyse gab:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	26,19	13,59	
Thonerde	38,30	17,90	19,69
Eisenoxyd	6,00	1,79	
Eisenoxydul	21,11	4,68	6,00
Talkerde	3,30	1,32	
Wasser	5,50	4,88	

Da im Vergleich mit den andern Analysen des Chloritoids der Gehalt an Kieselerde etwas zu gross ist und wahrscheinlich von fein eingemengtem Quarz herrührt, so ist die Formel nicht ganz genau festzustellen. Sie nähert sich dem Ausdruck:



$$\left.\begin{matrix}\dot{F}e_3\\ \dot{M}g_3\end{matrix}\right\} \ddot{\ddot{A}}l + 2\ddot{\ddot{A}}l\dddot{S}i + 3\dot{H}$$

$$\text{oder } \dot{F}e\ddot{\ddot{A}}l + 2\ddot{\ddot{A}}l\dddot{S}i + \dot{M}g_2\dot{H}_3.$$

Klinochlor.

Der Klinochlor war bisher nur von Chester-County in Pennsylvanien bekannt, ich habe dieses Mineral nun auch in Bayern zu Markt Leugast im Bayreuthischen aufgefunden. Es bildet grossblättrige Massen, welche wie Glimmer in einer Richtung sehr vollkommen spaltbar sind. Der amerikanische Klinochlor kommt zum Theil in dreiseitigen tafelförmigen Krystallen vor, welche über einander geschichtet sind und ganz das Ansehen haben, als wären es Segmente eines Rhomboëders mit der basischen Fläche. Die Untersuchung von Blake*) hat aber gezeigt, dass diese Krystalle zweiaxig sind. Die Blätter des Klinochlors von Markt Leugast zeigen Spaltungsrichtungen nach einem rhombischen Prisma von nahe 120° und brachydiagonal. Im polarisirten Lichte bemerkt man die Ringsysteme zweiaxiger Mineralien, doch fliessen sie manchmal in einander und sind weniger deutlich erkennbar als beim amerikanischen Klinochlor. Da nach Dove einaxige Krystalle zuweilen ähnliche Erscheinungen zeigen, so ersuchte ich Herrn Prof. Ohm einige Platten zu untersuchen. Derselbe erkannte sie aber ebenfalls als zweiaxig.

*) Dies. Journ. LV, 121.

Das chemische Verhalten ist bei beiden Mineralien ganz dasselbe.

Vor dem Löthrohr sind sie an dünnen Kanten schmelzbar, etwas über 5 zu einer licht gelblichen Masse. In Borax sind sie mit lebhaftem Brausen auflöslich und geben bei hinlänglichem Blasen ein klares chromgrünes Glas.

Mit Phosphorsalz brausen sie ebenfalls anfangs, dann werden sie ruhig mit Ausscheidung eines Kieselskeletts zu einem chromgrünen Glase aufgelöst, welches beim Erkalten von fein vertheilter Kieselerde etwas getrübt ist.

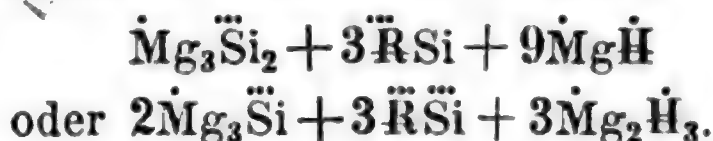
Mit Soda schmelzen sie unvollkommen zu einer gelblichen Masse.

Im Kolben geben sie Wasser.

Von Salzsäure werden sie nur schwer angegriffen, von concentrirter Schwefelsäure vollkommen zersetzt. Der Klinochlor von Chester-County ist von W. J. Craw*) analysirt worden. Ein Versuch zur Bestimmung von Eisenoxydul wurde nicht gemacht. Die Analyse gab:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	31,344	16,284	
Thonerde	17,467	8,164	
Eisenoxyd	3,855	1,156	9,848
Chromoxyd	1,686	0,528	
Talkerde	33,440	13,376	
Wasser	12,599	11,190	
	100,391		

Craw berechnet daraus die Formel



$$\dot{Mg}_3\dddot{Si}_2 + 3\dddot{\bar{R}}Si + 9\dot{Mg}\dot{\bar{H}}$$

$$\text{oder } 2\dot{Mg}_3\dddot{Si} + 3\dddot{\bar{R}}\dddot{Si} + 3\dot{Mg}_2\dot{\bar{H}}_3.$$

Meine Analyse des Klinochlors von Markt Leugast gab:

		Sauerstoff.	
Kieselerde	33,49	17,38	
Thonerde	15,37	7,18	
Eisenoxyd	2,30	0,69	8,04
Chromoxyd	0,55	0,17	
Talkerde	32,94	13,17	14,11
Eisenoxydul	4,25	0,94	
Wasser	11,50	10,22	
	100,40		

Die Formel nähert sich dem Ausdruck:

$$3\dot{Mg}_3\dddot{Si} + 2\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si} + 3\dot{Mg}\dot{\bar{H}}_3$$

*) Dies. Journ. LVI, 313.

und differirt also von der, welche Craw erhalten hat; gleichwohl ist mit Rücksicht auf die physikalischen Eigenschaften anzunehmen, dass beide Mineralien zu derselben Species gehören. Bei dergleichen Silicaten aus ein Paar Analysen Formeln zu berechnen, bleibt immer unsicher, und es ist mit chemischen Differenzen ebenso zu halten, wie mit andern in den Winkeln der Krystalle, im spec. Gewicht, Härte etc. Es muss der Gesammtcharakter in Rechnung gebracht werden, um nicht Unterschiede für wesentlich zu nehmen, welche am Ende nur in den Schwierigkeiten der Beobachtung und Analyse oder in den Unvollkommenheiten der Mittel und des Materials ihren Grund haben. Uebrigens scheinen die chemischen Formeln, wie sie gewöhnlich gegeben werden, nicht in allen Fällen genügen zu können, denn es giebt deren gar manche, wo wesentliche Bruchtheile in den Proportionen mit den einfachen ganzen Zahlen nicht auszugleichen sind, welche gewöhnlich nur für zulässig gehalten werden.

Der Klinochlor von Markt Leugast soll in Serpentin vorkommen.

XXV.
Ueber die Bestimmung von Thonerde und Eisenoxyd.

Von

Prof. Dr. v. Kobell.

(A. d. Gel. Anz. d. k. Bayr. Akad. d. Wissensch.)

Es ist bekannt, wie langsam das vollkommene Auswaschen des Thonerdehydrats von statten geht, welches man aus der Kalilösung bei gewöhnlicher Trennung dieser Erde vom Eisenoxyd erhält und gewiss ist öfters der Thonerdegehalt wegen nicht hinlänglichen Auswaschens etwas zu hoch bei den Analysen angegeben worden. In einem Falle, wo ich bei einer Analyse einen Ueberschuss erhielt

untersuchte ich die bestimmte Thonerde, zerrieb sie mit Wasser und versetzte das Wasser mit Silberauflösung, wobei ich eine Trübung von Chlorsilber erhielt. In Folge dieser Beobachtung schien es mir wahrscheinlich, dass man das Auswaschen obigen Thonerdehydrats abkürzen und auf einfacherem Wege zu einer genauen Bestimmung der Erde gelangen könne. Es wurde eine Quantität Thonerdehydrat auf gewöhnliche Weise aus der Kalilösung gefällt und filtrirt. Nachdem einige Mal Wasser aufgegossen war, liess ich das Präcipitat trocknen und erhitzte es dann mit dem Filtrum im Platintiegel bis zum anfangenden Glühen. Dann zerrieb ich die spröde gewordene Masse mit Wasser und filtrirte abermals. Das Auswaschen (a) ging nun sehr schnell von statten und dann wurde die Erde scharf geglüht und gewogen. Sie wog 0,53 Grammen. In Schwefelsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und wieder bestimmt, war das Gewicht ganz dasselbe. Das Waschwasser von (a) dampfte ich ab und erhielt eine beträchtliche Menge Chlorkalium, welches sich aber ganz frei von Thonerde erwies. Das Auswaschen des Thonerdehydrats ist wegen der gallertartigen Beschaffenheit des Niederschlags schwierig; durch Trocknen und Erhitzen, wie angegeben, wird ihm der grösste Theil des Wassers entzogen und dann lässt sich die zerriebene Erde wie Sand auswaschen. Bei der hiezu nöthigen anfangenden Rothglühhitze wird aber das beigemengte Chlorkalium nicht zersetzt. Eben so kann man mit dem Eisenoxyd verfahren, welches zur Trennung der Thonerde mit Kalilauge behandelt wurde. Die gewöhnliche Vorschrift ist, dasselbe in Salzsäure aufzulösen und durch Ammoniak zu fällen und dann erst zu bestimmen. Dabei findet leicht ein Verlust statt. Man kann aber so erhaltenes Eisenoxyd ohne Wiederauflösen in Salzsäure etc. unmittelbar mit dem Filtrum zum Glühen erhitzen, dann mit Wasser zerreiben und nun von der kleinen Menge Kali durch Auswaschen auf dem Filtrum leicht und schnell befreien. Eine so bestimmte Quantität, wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, zeigte im Gewicht nicht die geringste Differenz.

XXVI.
Produkte der Destillation des Guajakharzes.

Von

C. Völckel.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 41. 345.)

Die beiden Oele, welche sich bei der trocknen Destillation des Guajakharzes bilden, hat der Verf. näher untersucht und nennt das leichtere *Guajol*, für das schwerere aber behält er den Namen *Guajacol* bei.

Das Guajakharz schmilzt ziemlich leicht, giebt zuerst Wasser, dann ein gelbes Oel von durchdringendem Geruch, leichter als Wasser, endlich ein dickflüssiges, gelbbraunes, schweres Oel. In der Retorte bleibt poröse Kohle zurück.

Das *Guajol*, nochmals mit Wasser destillirt und über Chlorcalcium entwässert, beginnt, für sich destillirt, unter 100° C. überzugehen, kocht etwas über 100°, zwischen 115 bis 125° C. geht der grösste Theil des Oels über. Das Produkt wurde mehrmals umdestillirt und das zwischen 115—120° Uebergehende in zwei Antheilen aufgefangen, die folgende Zusammensetzung in 100 Th. hatten:

C	69,87	69,95
H	9,43	9,38
O	20,70	20,67

Dafür würde die einfachste Formel sein $C_9H_7O_2$, welche in 100 Th. verlangt:

C	70,13
H	9,10
O	20,77

Das Guajol ist selbst nach wiederholten Destillationen gelb gefärbt und zersetzt sich stets zu einem geringen Theil, denn es bleibt immer ein gelbbrauner Körper in der Retorte zurück. Es riecht stark, eigenthümlich, schwach bittermandelartig, schmeckt stechend brennend und hat 0,871 spec. Gew. bei 15° C. In Wasser ist es nur sehr wenig, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen

löslich. Säuren und Alkalien verändern dasselbe leicht, Salpetersäure verharzt es, Schwefelsäure ($\dot{H}\dddot{S}$) löst es mit braunrother Farbe und verbindet sich damit, salzsaures Gas wird nur wenig aufgenommen und färbt das Oel dunkler. Chlorgas verwandelt es in ein schweres gelbes Oel.

Mit Kalilösung geschüttelt wird das Guajol augenblicklich entfärbt, aber gleich darauf färbt sich das unterstehende Kali röthlich, dann blau-violett, endlich gelb- oder rothbraun. Das Oel selbst färbt sich zuerst röthlich, hierauf violett und blau; schüttelt man dann um, so geht die blaue Farbe in eine carmoisinrothe über. Schliesslich verwandelt sich das Oel in ein Harz, welches gelb, braungelb, gelbbraun oder rothbraun erscheint, in Kali und Weingeist sich löst.

Mit ein wenig und stark verdünnter Kalilauge destillirt geht das Guajol wieder gelb gefärbt über. Die Ausbeute aus dem Harz an Guajol beträgt aus 3 Pfund ungefähr 50 Grm.

Guajacol ist der Hauptantheil der Zersetzungsprodukte des Guajakharzes. Sobrero gab für dieses Oel, welches er Pyroguajaksäure nennt, die Formel $C_{15}H_9O_4$, Pelletier und Deville, die es Guajacylwasserstoff nennen (s. dies. Journ. XXXIII, 316), die Formel $C_{14}H_8O_4$.

Der Verf. stellte dasselbe folgendermaassen rein dar: Das rohe Guajacol wurde in Kalilauge gelöst und mit Wasser verdünnt so lange gekocht, als noch leichtes gelbes Oel überging. Aus dem Rückstand, der mit verdünnter Schwefelsäure beinahe abgesättigt war, destillirte man das Guajacol mit den Wasserdämpfen ab und verfuhr mit dem Destillat noch ein Mal so. Es lässt sich nicht gut durch Chlorcalcium, aber durch Stehen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe entwässern.

Das so erhaltene Oel färbt sich an der Luft gelb, beginnt etwas über 100° C. zu kochen, indem ein wenig Wasser übergeht und der Siedepunkt steigt bis 230°. Bei 203—210° ging $^1/_3$, bei 210—220° die Hälfte, das Uebrige bis 230° über; im Rückstand blieb jedoch ein wenig gefärbtes Oel. Das Destillat war farblos.

Das bei 203—210° C. Uebergegangene hat 1,119 spec. Gew. (I.)
„ „ 210—220° C. „ „ 1,116 „ „ (II.)
„ „ 220—230° C. „ „ 1,091 „ „ (III.)

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III. a.	III. b.
C	68,84	68,88	69,06	69,17
H	6,66	6,97	7,60	7,59
O	24,50	24,15	23,34	23,24

Analyse III. zeigt, dass noch eine geringe Menge eines fremdartigen Oeles von geringerem spec. Gew. und höherem Siedepunkt beigemengt ist, welches auch die Färbung an der Luft und bei der Destillation bedingt. Es wurde daher I. und II. wiederholt fractionirt destillirt, das bei 206 bis 210° C. Erhaltene öfters umdestillirt und der zwischen 203 bis 205° C. übergegangene Antheil analysirt.

Das so gereinigte Guajacol war vollkommen farblos, stark lichtbrechend, von starkem Geschmack, ähnlich dem des Nelkenöls, unveränderlich an der Luft, von 1,125 spec. Gew. bei +16° C., leicht löslich in Alkohol und Aether, ein wenig in Wasser, mit russender Flamme brennbar, destillirte unverändert über und hatte folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.
C	68,89	68,96	69,23
H	6,36	6,43	6,15
O	24,73	24,61	24,62

entsprechend der Formel $C_{15}H_8O_4$.

Die Bleiverbindung, dargestellt durch Fällen der ammoniakalischen Lösungen von Guajacol mit Bleizucker, bestand bei 100° getrocknet aus $\dot{P}b_2C_{15}H_8O_4$.

Das Guajacol verbindet sich auch mit andern Basen, mit concentrirter Kali- und Ammoniaklösung erstarrt es zu weissen Massen. Es löst sich in Essigsäure und concentrirter Schwefelsäure; von Salpetersäure, auch verdünnter, wird es wie von andern oxydirenden Substanzen in ein rothbraunes Harz verwandelt.

Mit Chlor giebt es unter Salzsäureentwicklung einen krystallinischen Körper, der aber bei längerem Durchleiten

von Chlor wieder verschwindet; zuletzt entsteht ein zähes rothbraunes Harz.

Aus dem genannten Verhalten schliesst der Verf., dass das Guajacol nicht, wie Pelletier und Deville meinen, dem Bittermandelöl oder der salicyligen Säure, sondern dem Kreosot nahe stehe.

Nachschrift.

Pelletier und Deville erhielten bei der Destillation des Guajaks auch ein festes in Blättchen krystallisirendes Produkt, dessen Herr Völckel nicht erwähnt. Bei einigen in meinem Laboratorio angestellten Versuchen wurde derselbe in kleiner Menge neben den flüssigen Produkten erhalten. Einer meiner Schüler, Herr Ebermayer, ist mit näherer Untersuchung des Körpers beschäftigt, deren Resultate später mitgetheilt werden sollen. E.

XXVII.

Neue organische Basis im Gewebe der Thymusdrüse.

E. v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, pag. 114) zog vom Fett befreite Kalbsbriesen (*Glandula Thymus*) mit kaltem Wasser möglichst vollständig aus und erhielt eine röthliche trübe stark saure Flüssigkeit, die im Wasserbade ein braunes Eiweisscoagulum abschied. Das Filtrat davon wurde mit Baryterdelösung völlig gefällt, wobei phosphorsaure und schwefelsaure Baryterde ausfiel, und das Filtrat von diesen im Wasserbade eingedampft. Es schieden sich caseïnähnliche Häute ab, die eine organische Substanz und kohlensauren Baryt enthielten, und der syrupsdicke Rückstand gab nach monatelangem Stehen keine Krystalle von Kreatin; eben so wenig liess sich darin Kreatinin oder Inosinsäure entdecken.

Als derselbe mit Alkohol versetzt und geschüttelt wurde, setzte sich ein brauner Syrup zu Boden, der nach

Abgiessen der überstehenden klaren Lösung von Neuem mit Alkohol behandelt nur eine geringe Menge körnig breiigen Rückstand liess. Die alkoholischen Lösungen lieferten beim Verdunsten körnig krystallinische, weiche Absätze, die mit starkem Weingeist gekocht sich bis auf ein wenig Kochsalz völlig lösten und beim Erkalten des Alkohols als schneeweisse, seidenglänzende Nadeln sich ausschieden.

Diese sind eine organische Basis, welche der Verf. *Thymin* nennt. Eine Analyse davon konnte bis jetzt nicht angestellt werden (der Verf. erhielt aus 21 Pfund Drüsen nur 0,2 Grm. Thymin), die Eigenschaften derselben, die er studirt hat, sind folgende:

Weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, geruch- und geschmacklos. Auf Platinblech verbrennt das Thymin mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme ohne Rückstand. In einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt bildet sich ein weisses Sublimat, welches stärker erhitzt zu einer braunen Masse schmilzt, und diese erstarrt krystallinisch. Beim Glühen entweichen alkalisch reagirende Dämpfe mit blausäure-ähnlichem Geruch. In Wasser ist Thymin sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol sehr wenig, in Aether wie es scheint gar nicht. In Kali löst es sich ohne Ammoniakentwicklung, mit Kalkhydrat und Wasser giebt es auch kein Ammoniak. In Ammoniak löst es sich ebenfalls. Die wässrige Lösung bläut Lakmuspapier nicht, aber das Thymin in Substanz auf feuchtes Lakmuspapier gelegt. Die Basis ist schwefelfrei, fällt nicht $\dot{\text{Ag}}\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\text{N}}}$, HgCl und ZnCl, reducirt nicht das Kupferoxyd aus dem $\dot{\text{Cu}}\dddot{\text{S}}$ mit Hülfe von Kali, hält auch Kupferoxyd unter diesen Umständen nicht in Lösung.

Es verbindet sich Thymin mit Säuren und Platinchlorid zu krystallinischen Verbindungen, von denen das *chlorwasserstoffsaure* Salz in vierseitigen kurzen Prismen, das *schwefelsaure* in breiten sechsseitigen Tafeln gewonnen werden; beide verwittern und das salzsaure scheint dabei einen Theil seiner Säure zu verlieren.

In Salpetersäure löst sich Thymin mit gelber Farbe; die Lösung giebt beim Verdunsten feine lange Prismen, ob eine Verbindung oder ein Zersetzungsprodukt ist unbekannt.

Thymin-Platinchlorid scheidet sich in gelben octaëdrischen Körnern aus, die in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich sind, wenn salzsaures Thymin und Platinchlorid in concentrirten Lösungen vermischt werden.

Im Uebrigen zeigt das Thymin viel Aehnlichkeit mit dem Alanin, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Geschmacklosigkeit und das Verhalten seiner Salze, namentlich der Platinverbindung.

XXVIII.

Ueber den Kaffe als Getränk in chemisch-physiologischer Hinsicht.

Von

Dr. Julius Lehmann.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVII, 205. 275.)

Um den Einfluss des Kaffes auf die Ernährung, womit sich frühere Forscher mit so entgegengesetzten Resultaten beschäftigt hatten, zu ermitteln, hat es der Verf. am geeignetsten gehalten, seine Aufmerksamkeit auf drei Hauptbestandtheile des Urins zu richten und deren relative Mengen bei Individuen, die einer Diät mit Kaffe und ohne Kaffe unterworfen wurden, festzustellen. Die Bestandtheile des Urins sind Chlornatrium, Harnstoff und Phosphorsäure.

Zwei Männer, von denen der eine, G. M., 32 Jahre alt, sehr gesund und von 102 Pfund Körpergewicht, der andere, H. S., 28 Jahre alt, gesund und von 141 Pfund Körpergewicht, wurden auf eine ganz gleichmässige Diät gesetzt; sie erhielten Morgens 8 Loth Weissbrod mit

Butter, Mittags 12 Loth Fleisch (H. S. 15 Loth) als Beefsteak mit 8 Loth Reis in Wasser gekocht und 8 Loth Brod, Abends 24 Loth Brod mit Butter. Als Getränk nahmen sie 5—6 Gläser Wasser und Abends 2 kleine Gläser einfaches Bier. Diese Diät wurde als Vorbereitung zu der Diät mit Kaffe einige Wochen angehalten und dann in derselben Weise fortgesetzt mit dem Unterschied, dass statt der beiden Gläser Wasser des Morgens und Mittags eine Kaffeabkochung von je $1^1/_2$ Loth Bohnen verabreicht wurde.

Als die beiden Leute die vorgeschriebene Diät angefangen, empfanden sie da sie sonst Kaffe zu trinken gewohnt waren, ein Gefühl von Nüchternheit und Schwäche und in den ersten Tagen wurde der Urin trübe und alkalisch. Diese Störungen verminderten sich zwar nachmals, verschwanden aber bei dieser Diät nicht wieder gänzlich; der Urin wurde jedoch wieder normal (sauer und weingelb). Nachdem dieses stattgefunden, wurden die Quantitäten des in je 24 Stunden entleerten Harns ermittelt, sammt dem Gehalt der drei Bestandtheile. Es fand sich dabei, dass im Mittel

G. M. pro Tag 1444 C.-C. Urin mit 4,14 $\overset{\therefore}{P}$, 9,363 NaCl und 27,232 Harnstoff,

H. S. pro Tag 1635 C.-C. Urin mit 4,421 $\overset{\therefore}{P}$, 9,865 NaCl und 31,298 Harnstoff

ausschieden.

Als beide nun die Kaffediät begannen, verschwand ihnen das Gefühl der Nüchternheit und Schwäche, der Harn blieb normal, sauer und weingelb. Er betrug im Mittel in 24 Stunden:

bei G. M. 1512 C.-C. mit 3,105 $\overset{\therefore}{P}$, 6,951 NaCl und 20,695 Harnstoff,

bei H. S. 2005 C.-C. mit 3,001 $\overset{\therefore}{P}$, 8,819 NaCl und 21,888 Harnstoff.

In den ersten Tagen dieser Diät sprach sich die Einwirkung des Kaffeabsuds bei Beiden nicht aus, bei H. S. erst am 6ten, bei G. M. am 7ten Tage. Es vermehrte sich dann die Quantität des Harns und die drei festen Bestand-

theile verminderten sich, woraus der Verf. eine Verlangsamung des Stoffwechsels erschliesst.

Um die Wirkungen stärkerer Dosen des Kaffes zu prüfen, wurde jenen Individuen früh und Nachmittags Kaffeabkochung von je 3 Loth Bohnen gereicht. Da stellte sich sehr vermehrte Herzthätigkeit, rascher Puls, Schweiss, Angst und Schwindel ein, später Hinfälligkeit und Schlaf.

Noch war zu entscheiden, von welchem der Bestandtheile, ob vom Caffeïn oder dem empyreumatischen Oel des Kaffes die Verlangsamung des Stoffwechsels bewirkt werde, und deshalb wurde G. M. in die Normaldiät zurückversetzt, bis die drei Stoffe des Harns ihren frühern Höhepunkt wieder erreicht hatten, und hierauf erhielt er täglich 4 Gran Caffeïn. Die anfänglich wieder eingetretene Nüchternheit verminderte sich nach dem Caffeïngenuss zwar, aber nicht so wie beim Kaffegenuss. Die Ausscheidung des Urins betrug pro 24 Stunden:

1928 C.-C. mit 3,768 $\dddot{P}$, 9,546 NaCl und 24,088 Harnstoff.

Das Caffeïn verlangsamte also anscheinend den Stoffwechsel, aber nicht so wie beim Kaffe. Dabei wurde ausserdem vermehrte Herzthätigkeit wahrgenommen.

Als G. M. hierauf 8 Gran Caffeïn einnahm, trat frequenter Puls, starke Herzthätigkeit, Zittern, fortwährender Drang zum Uriniren, wobei nur wenig Harn abging, ein und später Verwirrung, Visionen und ein fester Schlaf.

Ein anderes Individuum erhielt bei gleichmässiger Diät täglich 6 Gran Caffeïn und nachdem 8 Tage die Untersuchung ausgesetzt, begann sie von Neuem.

Das Ergebniss war:

Diät ohne Caffeïn:

Täglicher	Harn	1200	C.-C.	mit	7,79	NaCl,	3,91	$\dddot{P}$,	25,15	$\overset{+}{Ur}$.
„	„	1250	„	„	6,98	„	3,85	„	25,01	„

Diät mit Caffeïn:

Täglicher	Harn	1340	C.-C.	mit	6,89	NaCl,	3,705	$\dddot{P}$,	22,23	$\overset{+}{Ur}$.
„	„	1276	„	„	6,79	„	3,69	„	20,80	„

Die Bestimmung der drei Bestandtheile im Harn wurde nach der jüngst von Liebig empfohlenen Titrirmethode (s. dies. Journ. LX, p. 436) bewerkstelligt.

Um die Wirkung der empyreumatischen Oele des Kaffes auf den Organismus kennen zu lernen, versetzte der Verf. den G. M. wieder in die Normaldiät, und gab ihm nachher jene Oele statt Wasser zu trinken. Sie wurden erhalten, indem geröstete Kaffebohnen so lange mit Wasser destillirt wurden, bis der Rückstand geruchlos geworden. Vier Gläser enthielten ungefähr das Oel aus 4 Loth Bohnen, und so viel erhielt G. M. täglich. Der Harn enthielt darauf im Mittel pro Tag in

1789 C.-C. Urin 3,479 $\dddot{P}$, 10,307 NaCl, 20,271 Harnstoff.

Die Wirkung war: angenehme Aufregung, gelinder Schweiss, Verschwinden des nüchternen Gefühls. Die starke Verminderung der festen Bestandtheile, hauptsächlich des Harnstoffs, scheinen eine noch kräftigere Verlangsamung des Stoffwechsels anzudeuten, als das Caffeïn bewirkte. Wurde die Dosis der Oele verdoppelt, so traten Congestionen und Schlaflosigkeit ein. Bei andern Individuen wirkten dieselben auf Stuhlentleerungen.

Aus seinen Untersuchungen zieht nun der Vf. folgende Resultate:

1) Der Genuss von Kaffeabkochung bringt zwei schwer zu vereinende Wirkungen auf den Körper hervor: Verlangsamung des Stoffwechsels und grössere Thätigkeit des Nerven- und Gefässsystems.

2) Belebung der Thätigkeit des Geistes, allgemeines Gefühl von Wohlbehagen und Aufheiterung tritt durch die „gegenseitige Modification der speciellen Wirkungen des empyreumatischen Oels und Caffeïns“ ein.

3) Die Verlangsamung des Stoffwechsels ist hauptsächlich Wirkung des empyreumatischen Oels; das Caffeïn wirkt aber auch so, wenn grössere Quantitäten davon genommen werden.

4) Vermehrte Herzthätigkeit, Zittern, Harndrang, Kopfweh, eigenthümlicher berauschter Zustand und Delirien sind Wirkung des Caffeïns.

5) Vermehrte Function der Schweissdrüsen und Nieren, beschleunigte Darmbewegung, erhöhte Thätigkeit des Verstandes, Congestionen, Unruhe und Schlaflosigkeit werden durch das empyreumatische Oel hervorgerufen.

XXIX.
Untersuchungen über die Vegetation.

Von

Boussingault.

(Im Auszuge aus *Compt. rend. XXXVIII, 580.*)

Die Frage, ob die Vegetabilien den gasförmigen Stickstoff der Luft in ihrem Organismus fixiren, ist nicht allein für die Physiologie von Interesse, sondern die Beantwortung derselben muss auch über die Theorie der Fruchtbarkeit des Bodens Licht verbreiten. Wenn das Stickstoffgas nicht assimilirbar ist, sondern nur gewissermassen die Einwirkung des Sauerstoffs, dem es beigemischt ist, mässigt, so spielen offenbar in dem Dünger die organischen Substanzen, welche den Pflanzen in Folge freiwilliger Zersetzung die Elemente der stickstoffhaltigen Bestandtheile zuführen, eine wichtige Rolle. Wird dagegen der Stickstoff während der Vegetation fixirt, und wird er somit zu einem integrirenden Theile der Vegetabilien, so muss man annehmen, dass die befruchtenden Eigenschaften des Düngers grösstentheils auf den mineralischen Bestandtheilen desselben, den phosphorsauren und kohlensauren Erden und Alkalien, beruhen. Denn der Stickstoff würde dann den Pflanzen durch die atmosphärische Luft in mehr als hinreichender Menge zugeführt werden.

Schon vor langer Zeit, als die eudiometrischen Methoden erfunden wurden, glaubte man während der Entwicklung einer Pflanze eine deutliche Stickstoffabsorption zu erkennen; später konnte jedoch Théod. de Saussure

bei Anwendung genauerer Methoden diese Absorption nicht nachweisen; aus seinen Untersuchungen schien sogar hervorzugehen, dass eine schwache Aushauchung von Gas stattfinde; und wenn diese Erscheinung noch einigen Zweifeln unterworfen blieb, so lag das nur darin, dass die manometrischen Methoden Saussure's bei einer ziemlich bedeutenden Veränderung des Volumens oder der Zusammensetzung der Atmosphäre, welcher die Pflanze ausgesetzt war, keine sehr genauen Resultate geben. Diese Methoden genügen z. B. hinlänglich, wenn es sich handelt, die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Theile der Pflanzen nachzuweisen, weil sich die Einwirkung der Sonnenstrahlen unmittelbar durch die Sauerstoffentwicklung kund giebt. Allein die manometrische Methode ist fast immer unzureichend, wenn zu entscheiden ist, ob eine von mehreren Litern Luft umgebene Pflanze einige Cubikcentimeter Gas absorbirt oder ausgehaucht hat. Als ich daher vor einigen Jahren die Thatsachen zusammenstellte, die der Annahme, dass die Pflanzen den Stickstoff aus der Atmosphäre aufnehmen, günstig sind oder ihr widersprechen, fand ich, dass die Frage noch als unentschieden zu betrachten sei. Um dieselbe zu lösen, musste ich einen von dem bisher eingeschlagenen ganz verschiedenen Weg verfolgen. Ich verglich die Zusammensetzung der Samen mit der Zusammensetzung der Ernten, die nur auf Kosten des Wassers und der Luft erhalten worden waren. Die Pflanze entwickelte sich in einem zuvor bis zur Entfernung aller Spuren organischer Substanzen geglühten Boden, der mit destillirtem Wasser begossen wurde. Es stellte sich heraus, dass die Pflanze während ihrer Entwicklung ihren Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff vermehrt hatte.

Folgende Tabelle giebt die 1836 und 1837 hinsichtlich des Stickstoffs erhaltenen Resultate an:

Pflanze.	Dauer der Pflanze.	Gewicht des Korns.	Gewicht der Ernte.	Stickstoff im Korn.	Stickstoff in der Ernte.	Zunahme oder Verlust an Stickstoff.
		Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
Klee	2 Monate	1,576	3,220	0,110	0,120	+0,010
Klee	3 „	1,632	6,288	0,114	0,156	+0,042
Weizen	2 „	1,526	2,300	0,044	0,040	—0,003
Weizen	3 „	2,018	4,260	0,057	0,060	+0,003
Erbsen	3 „	1,211	4,990	0,047	0,100	+0,053

Man sieht also 1) dass der Klee und die Erbsen unter dem blossen Einflusse der Luft und des Wassers, abgesehen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, eine durch die Analyse bestimmbare Menge Stickstoff aufgenommen haben; 2) dass der Weizen zwar ebenfalls Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff der Luft entzogen hat, dass aber weder eine Zunahme noch ein Verlust an Stickstoff durch die Analyse nachgewiesen werden kann. Daraus geht jedoch noch nicht hervor, dass der Weizen überhaupt nicht im Stande sei, Stickstoff aufzunehmen. Ueber den Ursprung des unter diesen Umständen assimilirten Stickstoffs konnte die Analyse keinen Aufschluss geben, denn derselbe konnte unmittelbar in den Organismus der Pflanzen übergegangen sein, oder er konnte, wie Théodore de Saussure meint, aus Ammoniakdämpfen herrühren, von welchen die Atmosphäre nie ganz frei ist, wenn sie dieselben auch nur in überaus geringer Menge enthält. Zufolge meiner 1838 ausgeführten Untersuchungen war demnach zu entscheiden, ob der Stickstoff, den eine Pflanze assimilirt, welche in von organischen Substanzen befreitem Boden gezogen wird, aus Stickstoffgas oder aus Ammoniak hervorgeht. Die Versuche, die hierüber angestellt wurden, führten zu ganz widersprechenden Schlüssen.

Bedenkt man, wie gering die Menge der stickstoffhaltigen Substanzen ist, welche eine Pflanze auf sterilem Boden selbst während mehrerer Monate aufnimmt, so kann man eine Absorption des Stickstoffgases aus der Luft kaum annehmen. Denn wird das Gas absorbirt, so sieht man nicht ein, warum die Assimilation so gering ist, da doch der Stickstoff in der atmosphärischen Luft vorwaltet. Die geringe Menge des assimilirten Stickstoffs erklärt sich besser, wenn man annimmt, dass derselbe nur von Am-

moniakdämpfen herrührt, denn, da die Atmosphäre nur Spuren von kohlensaurem Ammoniak enthält, kann sie der Pflanze nur eine beschränkte Menge stickstoffhaltiger Elemente zuführen.

Um zu entscheiden, ob der aufgenommene Stickstoff von dem Stickstoffgas der Luft herrührt, könnte man zunächst daran denken, einen Apparat zu construiren, in welchem die Pflanze in ammoniakalischer Luft wächst; dieselbe müsste natürlich ununterbrochen erneuert werden, um die als Quelle für den Kohlenstoff dienende Kohlensäure der Pflanze immer zuzuführen.

Allein es ist zu fürchten, dass eine ähnliche Einrichtung die gewünschte Sicherheit nicht vollkommen darbietet; denn wenn die Luft mit grosser Geschwindigkeit durch den Apparat strömt, was doch geschehen muss, wenn man nicht Kohlensäuregas hinzufügen will, so ist man nicht sicher, dass alle Ammoniakdämpfe und alle organischen Körperchen in dem Reinigungsapparate zurückgehalten werden, welcher natürlich aus einem System von Röhren mit Schwefelsäure und Bimsstein bestehen muss. Und gesetzt auch, die Luft würde vollständig gereinigt, und es würde trotzdem während der Vegetation Stickstoff aufgenommen, so könnte man doch streng genommen nur schliessen, dass dieser Stickstoff nicht von Ammoniak herrühre; denn um annehmen zu können, dass er als Stickstoffgas in der Luft enthalten war, wäre zu beweisen, dass die Atmosphäre, abgesehen von den flüchtigen Ammoniakverbindungen und den Stäubchen organischen Ursprungs, nicht noch andere Principien enthalte, deren Menge zu gering ist, um auf dem gewöhnlichen Wege der Analyse nachgewiesen zu werden, die aber doch fähig sind, zur Bildung der stickstoffhaltigen Substanzen in den Pflanzen beizutragen. Also nur für den Fall, dass der Versuch zeigte, dass eine Assimilation nicht stattfindet, würde die Methode als genügend betrachtet werden können.

Deshalb habe ich es vorgezogen, die Pflanze in einer Atmosphäre vegetiren zu lassen, die nicht erneuert wurde. Meine Versuche begannen 1851 und dauerten bis 1853.

Die Versuche von 1851 bis 1852 habe ich in Apparaten ausgeführt, die dem eben beschriebenen ähnlich waren. Die Körner wurden in zerbröckelten Bimsstein gelegt, von welchem die zu feinen Theilchen abgesiebt waren, und den man zuvor gewaschen, geglüht und unter Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln wieder hatte erkalten lassen. Zu dem Bimssteinboden fügte ich immer nach dem Glühen Düngerasche, die durch Einäscherung bei niedriger Temperatur erhalten worden war. Der Dünger wurde zuerst klein gehackt, gut gemischt, getrocknet und dann verbrannt. Steht es nun fest, dass der Dünger allen Pflanzen vortheilhaft ist, so enthält natürlich die Asche desselben alle Mineralsubstanzen, welche die Pflanze nöthig hat. Die Menge wechselte mit dem Volumen des Bodens, und in der Regel wurde noch Asche der Samenkörner, mit welchen man den Versuch anstellte, hinzugesetzt.

Der Bimsstein wurde mit ammoniakfreiem Wasser befeuchtet und 24 Stunden, bevor man das Korn in denselben legte, unter eine Glocke gestellt.

Das Hauptprincip der Methode besteht, wie schon gesagt, in der Bestimmung des Stickstoffgehalts eines Samenkorns und des Stickstoffgehalts einer Pflanze, welche aus einem ähnlichen Korne entsprossen, und bei deren Vegetation aller Zutritt stickstoffhaltiger organischer Substanzen abgehalten war. Es handelt sich darum, durch die Analyse zu bestimmen, ob der Ertrag einen gleichen oder einen grösseren Stickstoffgehalt hat, als das Samenkorn.

Ausser der Ernte wurde auch der Stickstoff der Pflanze bestimmt, ferner der des Bodens und selbst der des Topfes, welcher in Folge seiner Porosität Wasser, das organische Substanzen aufgenommen hat, absorbirt und zurückhält.

Die Pflanze wurde, nachdem sie im Luftbade bei geringer Wärme getrocknet war, mittelst einer Scheere in sehr kleine Stückchen zerschnitten. Werden diese innig unter einander gemengt, so kann man einen Theil derselben analysiren, und dann den Stickstoffgehalt der Gesammtmenge berechnen. So verfährt man gewöhnlich, und so verfuhr auch ich anfangs; allein jetzt glaube ich diese

Methode einer Kritik unterwerfen zu müssen. Bei einer noch so feinen Zertheilung und innigen Mischung ist die Masse doch nicht homogen genug, um hier, wo es sich um ganz besondere Genauigkeit handelt, annehmen zu können, dass ein Theil derselben die Zusammensetzung der Gesammtmenge repräsentirt. Es ist zweckmässiger, die ganze Ernte zu analysiren, indem man grosse Verbrennungsröhren anwendet, und nöthigenfalls die Substanz in einzelnen Portionen verbrennt. Dies Verfahren habe ich bei meinen Untersuchungen angewendet. Der Fehler, mit welchem das Resultat behaftet ist, ist dann einfach derjenige, welchen die Operation mit sich bringt; er wächst aber nicht um das 3-, 4- oder 10-fache, was geschieht, wenn man nur $^1/_3$, $^1/_4$ oder $^1/_{100}$ der ganzen Pflanze analysirt. Besonders bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes derjenigen Theile, welche in dem Boden, der die Wurzeln enthält, zerstreut sind, ist es von Wichtigkeit, grosse Mengen der Substanz in Anwendung zu bringen. Ich habe mittelst grosser böhmischer Glasröhren die Gesammtmenge oder grosse Mengen des Bodens analysiren können, so dass sich der Fehler im ungünstigsten Falle verdreifachte. Analysirt man dagegen z. B. nur 1 Grm. der Substanz und wiederholt die Operation zwei oder drei Mal, so kann man zu einem höchst irrthümlichen Resultat gelangen, da der getrocknete Boden oft fast 1 Kilogramm wiegt. Der Fehler, und keine Analyse ist frei von demselben, multiplicirt sich demnach mit 333 oder 500, und wenn er nur ein halbes Milligramm beträgt, so kann die Menge des in dem Boden gefundenen Stickstoffs um 0,15 bis 0,25 Grm. von der wirklich in demselben vorhandenen differiren. Es würde besser sein, den im Bimsstein und in den Gefässen zurückgehaltenen Stickstoff gar nicht in Rechnung zu bringen; denn war die Pflanze nicht welk geworden, hatte sie keine Blätter verloren und wurden die Reste der Wurzeln sorgfältig ausgesucht, so ist die Menge der im Boden bleibenden Substanz sehr gering, und die Menge des Stickstoffs derselben kann die Resultate, die sich aus der Vergleichung der Analysen von dem Samen und den Ernten ergeben, unmöglich verändern.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der von Varrentrap angegebenen und von Peligot modificirten Methode vorgenommen. Die Normalsäure wurde mit grösster Sorgfalt bereitet; da es sich aber hier im Allgemeinen darum handelt, Differenzen nachzuweisen, habe ich so weit als möglich zu der Bestimmung des Stickstoffs im Samen und in der Ernte dieselbe Säure angewendet. Muss man mit einer grossen Quantität Bimssteinboden operiren, der übrigens nur eine geringe Menge von Ueberresten der Pflanze enthält, so bringt man 20 bis 30 Grm. der Substanz, nachdem man sie mit Natronkalk gut gemischt hat, in eine grösse Röhre, und leitet das bei mehreren Verbrennungen entweichende Ammoniak in eine und dieselbe Pipette mit Säure, um so den mit der Bestimmung des Gehaltes verbundenen Fehler zu verringern. Lässt man die böhmische Glasröhre, in der die Verbrennung vorgenommen wurde, langsam erkalten, so springt sie fast nie; ich habe bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel acht bis zehn Bestimmungen der erdigen Substanzen in derselben Röhre vorgenommen.

Mit ganz besonderer Vorsicht habe ich die Austreibung des Ammoniaks vorgenommen, die man am Ende jeder Analyse durch die Zersetzung von im hintern Theile der Röhre sich befindender Oxalsäure bewerkstelligt. Diese Manipulation kann, wenn sie nicht in gehöriger Weise vorgenommen wird, die Resultate wesentlich verändern. Der Verlust an Stickstoff, der durch ein zu geringes Austreiben veranlasst wird, ist um so bedeutender, je stickstoffreicher die Substanz ist, oder, bei gleichen Stickstoffmengen, je weniger die Substanz organische Materien enthält, welche fähig sind, Wasserstoffgas und Wasserdampf zu bilden, denn offenbar wird das Ammoniak durch den entweichenden Dampf mit fortgerissen. Zahlreichen Versuchen zufolge, die ich angestellt habe, glaube ich, dass 1 Grm. Oxalsäure nicht immer genügt, um alles Ammoniak auszutreiben, wenn man eine Substanz mit 3 bis 4 p.C. Stickstoff analysirt; bei diesen Versuchen habe ich durchgängig wenigstens 2 Grm. Oxalsäure angewendet.

Wenn man in einem Boden, der keine organischen

Substanzen, wohl aber Düngerasche enthält, und den man mit ammoniakfreiem Wasser begiesst, Körner von guter Qualität dicht säet, und das Gefäss mit der Saat sogleich in eine abgeschlossene Atmosphäre bringt, die mit einer geeigneten Menge Kohlensäure versehen ist, so beobachtet man folgende Erscheinungen: Alle Samenkörner keimen; zu einem gewissen Zeitpunkte sind die Farbe der Blätter, die Dicke und Festigkeit der Stiele, kurz die Lebhaftigkeit der Vegetation ganz wie bei einer Cultur in fruchtbarem Boden. Wollte man jedoch hieraus schliessen, dass die Pflanzen in der sie umgebenden Atmosphäre und dem Wasser, das ihnen zugeführt wurde, alle zu ihrer Entwicklung dienenden Bestandtheile gefunden haben, so dürfte man einen Irrthum begehen, der sich bei der Analyse deutlich herausstellen würde. Haben die Pflanzen eine grosse Kraft erreicht, so sind sie in der That nicht aus einem sterilen Boden entsprossen. Man darf sie nur zählen, um zu finden, dass ihre Zahl viel geringer ist, als die der gesäeten Körner; es würde nicht Platz für alle gewesen sein, und diejenigen, welche verkümmert sind, haben den andern zur Düngung gedient. In diesem Falle wird der Versuch, obschon interessant, verwickelt, wie ich in diesem Berichte nachweisen werde; der Boden hält natürlich eine bedeutende Menge organischer Substanz zurück, und man ist nicht mehr im Stande zu beurtheilen, wie sich die Pflanze verhalten haben würde, wenn sie sich bei Abwesenheit der ihren Organismus bildenden Substanz nur auf Kosten der atmosphärischen Luft, der Kohlensäure, des Wassers und der Mineralsubstanzen hätte entwickeln können.

Bei meinen Versuchen habe ich stets eine der Anzahl der Saatkörner gleiche, übrigens geringe, Zahl von Pflanzen erhalten; damit war der Vortheil verbunden, dass der Boden nur sehr wenig organische Ueberreste enthielt; denn, da er nur eine oder zwei Pflanzen trug, unterbrach ich die Vegetation, wenn ich die Kraft der Pflanze abnehmen sah, bevor noch die Blätter anfingen abzufallen. Das Gewicht der getrockneten Ernte gestattete übrigens, dieselbe ganz und gar in einer oder in zwei Portionen zu

analysiren, was ich für eine wesentliche Bedingung zur Genauigkeit der Resultate halte.

In der so angegebenen Weise wurden im Jahre 1852 Versuche mit Bohnen angestellt, aus denen hervorging, dass Stickstoff nicht assimilirt worden war.

Eine Zwergbohne von 0,780 Grm., die, wie aus mit andern Bohnen angestellten Analysen hervorging, 0,0349 Grm. Stickstoff enthalten musste, wurde zwei Monate lang in der beschriebenen Weise gepflegt. Bei der Analyse der entsprossenen Pflanze, des Bodens und des Gefässes wurden in Summa 0,0340 Grm. Stickstoff gefunden, woraus sich ein Verlust von 0,0009 Grm. ergeben würde. (Die Menge des im Boden gefundenen Stickstoffs betrug in diesem wie in den folgenden Versuchen immer nur einige Milligrm.)

Eine andere Bohne von 0,530 Grm. Gewicht, die 0,0210 Grm. Stickstoff enthalten musste, gab nach einer dreimonatlichen Pflege einen Ertrag, in welchem 0,0189 Grm. Stickstoff nachgewiesen wurden; der Verlust betrug also 0,0021 Grm.

Bei einer dritten Bohne betrug der Verlust bei dreimonatlicher Pflege 0,0019 Grm.

Man kann also aus diesen Beobachtungen den Schluss ziehen, dass während der Vegetation kein Stickstoff aufgenommen wurde.

Im Jahre 1853 habe ich den Apparat, in welchem ich die Pflanzen zog, abgeändert, indem ich Glasballons von 70 bis 80 Liter Inhalt anwendete.

Der grob gestossene Bimsstein wurde von den zu feinen Stäubchen befreit, gewaschen, bis zum Rothglühen erhitzt, unter der Schwefelsäureglocke wieder erkalten gelassen und mit Düngerasche und Asche von solchen Samenkörnern, die zum Versuche angewendet werden sollten, versetzt. Er wurde mit ammoniakfreiem Wasser befeuchtet und dann in einen grossen Ballon gebracht. Der feuchte Bimsstein setzte sich zu einem Haufen zusammen.

Die Oeffnung des Ballons wurde unmittelbar durch einen Kork mit einem Caoutchoucüberzug verschlossen. Nach 48 Stunden wurde reines Wasser in den Ballon ge-

gossen, so dass der untere Theil des Bimssteins benetzt wurde. Nun erst wurde das Samenkorn gelegt, indem es mittelst einer Glasröhre, in welcher es hinabgleitete, auf den Punkt, auf dem man es haben wollte, gebracht wurde. Der Ballon wurde wieder geschlossen, und nachdem das Keimen hinlänglich vorgeschritten war, brachte man zu der abgeschlossenen Luft Kohlensäure. Dies geschah auf folgende Weise: In den Ballon wurde anstatt des Korkes der Hals eines zweiten Ballons, dessen Capacität ziemlich ein Zehntel des erstern betrug, luftdicht eingefügt. Dieser zweite Ballon war mit reinem Kohlensäuregas angefüllt.

Der erste Ballon fasste 80 Liter, also der zweite 6 bis 7 Liter; man hatte demnach eine Atmosphäre von 86 bis 87 Liter, welche 7 bis 8 p. C. oder 12 bis 14 Grm. Kohlensäuregas enthielt. Um dem Apparat eine festere Stellung zu geben, wurde er in den Boden des Gartens $1\frac{1}{2}$ Decim. eingegraben. Dies begünstigte zugleich die Vegetation, weil die Wurzeln nicht so von der Sonne erhitzt wurden, wie wenn sich der Apparat ganz über der Erde befunden hätte.

Die Vortheile dieser neuen Einrichtung stellten sich deutlich heraus. Denn wenn, wie man wohl annehmen muss, das Wasser, der Boden und die Luft von Ammoniak und organischen Stäubchen nicht völlig befreit werden können, so bleiben die Fehlerquellen innerhalb der Grenzen, in denen sie sich zu Anfang des Versuchs befanden, da keines der Agentien erneuert wird; man hat nicht mehr nöthig verdunstetes Wasser zu ersetzen; die Vegetation geht in derselben Atmosphäre vor sich, in welcher das Korn keimte.

Nach Beendigung des Versuchs nimmt man die Pflanze aus dem Ballon, was mittelst eines Messingdrahtes geschieht, der am untern Ende mit einer umgebogenen Gabel versehen ist. Der Bimsstein wird sogleich in eine grosse Porzellanschale gebracht, und, nachdem die Ueberreste der Pflanze möglichst ausgelesen sind, getrocknet, um dann den in ihm noch enthaltenen Stickstoff zu bestimmen.

Ich habe mir mehrere Apparate in der beschriebenen Weise construirt, die grössten fassten 70 bis 90 Liter, die kleinsten 10 bis 30.

Bei den Versuchen, die ich 1853 anstellte, untersuchte ich, zwei Fälle ausgenommen, die Pflanzen, wenn sie in ihrer vollen Kraft standen, d. h. bevor sie ein einziges normales Blatt verloren hatten. Der Blätterfall tritt immer zu einer bestimmten Zeit ein, obgleich die Vegetation lebhaft fortschreitet, da die gefallenen Blätter bald durch neue ersetzt werden. Dies geschah, damit die vegetabilischen Ueberreste in Berührung mit dem feuchten Boden und der Atmosphäre nicht ähnlich wie Dünger wirkten; ich glaubte den Einfluss derselben besonders prüfen zu müssen.

Wird der Versuch innerhalb dieser Grenzen ausgeführt, so ist er zwar von kürzerer Dauer, allein die Pflanze vegetirt lange genug, so dass sich die Assimilation des Stickstoffs, da wo sie stattfindet, deutlich herausstellen muss.

Bei den in dieser Weise ausgeführten Versuchen, deren Dauer 6 bis 8 Wochen betrug, ergab die Analyse des Ertrags durchgängig einen kleinen Verlust an Stickstoff, der zwischen 0,2 und 3,6 Milligrm. schwankte, nur in einem einzigen Falle wurde ein Ueberschuss von 0,4 Milligrm. Stickstoff erhalten. Es ergiebt sich also aus der Gesammtheit der Versuche, dass während der Vegetation kein Stickstoff aufgenommen wurde.

Noch wurde ein Versuch mit Lupinen angestellt. Der Boden war mit Düngerasche und Asche von 20 Lupinenbohnen gemischt worden; darauf wurden 8 Lupinenbohnen in denselben gelegt, welchen die Keimfähigkeit durch Eintauchen in kochendes Wasser genommen worden war. Dies Wasser wurde darauf auf den Boden gegossen, weil es nothwendig einige lösliche Bestandtheile enthalten musste. Das Gewicht und der Stickstoffgehalt der 8 Bohnen war bekannt, letzterer betrug 0,1462 Grm. In den so zubereiteten Boden wurden nun 2 Lupinenbohnen gelegt, welche 0,0365 Grm. Stickstoff enthielten. Die Pflanzen entwickelten

sich sehr gut. Nach $4^1/_2$ Monat wurde der Versuch unterbrochen.

Der Einfluss der zum Düngen dienenden Lupinen sprach sich deutlich aus. Nachdem die Cotyledonen abgefallen waren, ging die Vegetation ihren gewöhnlichen Gang fort. Die grünen Theile fuhren fort sich zu entwickeln, ohne dass sich die ersten Blätter gelb färbten oder abfielen, was stets geschieht, wenn die Pflanze in einem Boden wächst, der von stickstoffhaltigen organischen Substanzen ganz frei ist.

Beim Oeffnen des Apparats wurde ein schwacher krautartiger Geruch wahrgenommen. Es war unmöglich, im Boden oder an den abgefallenen und geschwärzten Blättern Spuren von Schimmel zu entdecken; und zwar gilt dies von allen Versuchen, die in einer abgeschlossenen Atmosphäre vorgenommen wurden. Ich schreibe es der Sorgfalt zu, mit welcher der Bimsstein, die Aschen, das Wasser etc. behandelt wurden.

Die Pflanzen wurden sorgfältig aber schnell aus dem Boden genommen; in diesem konnte keine Spur von den als Düngmittel gedient habenden Bohnen aufgefunden werden.

Die beiden Pflanzen enthielten an Stickstoff	0,1165 Grm.
Die beiden Bohnen hatten enthalten	0,0365 Grm.
Zunahme an Stickstoff betrug	0,0800 Grm.

Die Pflanzen enthielten also fast drei Mal so viel Stickstoff, als die Bohnen, aus denen sie entsprossen waren. Die 8 Bohnen, deren Keimfähigkeit zerstört war, hatten also, indem sie faulten, vollkommen wie ein Düngmittel gewirkt.

Stickstoff der Pflanzen betrug	0,1165 Grm.
„ des Bodens „	0,0532 „
	0,1697 Grm.

Stickstoff der beiden Bohnen	0,0365 Grm.
„ der 8 als Düngmittel dienenden Bohnen	0,1462 „
	0,1827 Grm.
	0,1697
Verlust an Stickstoff während der Vegetation	0,0130

Die getödteten, als Düngemittel dienenden Bohnen hatten demnach während der Vegetation der Lupinen eine Assimilation des Stickstoffs der Luft nicht bewirkt.

Ein Zehntel vom Stickstoff des Düngemittels war während des ziemlich 5 Monate dauernden Versuchs verloren gegangen.

Das Resultat der Gesammtheit meiner Untersuchungen ist, dass der Stickstoff der Luft während der Vegetation der Bohnen (des Hafers, der Kresse) und der Lupinen nicht assimilirt wird. In einer spätern Abhandlung werde ich zeigen, welche Umstände zur Aufnahme dieses Elements die günstigsten sind, wenn die in sterilem Boden stehenden Pflanzen an freier Luft gezogen werden, d. h. wenn sie sich unter dem doppelten Einflusse der Ammoniakdämpfe und der organischen Körperchen in der Atmosphäre entwickeln.

In Folge der eben mitgetheilten Abhandlung bemerkt Dumas (*Compt. rend. XXXVIII*, p. 606), dass die Resultate, die Boussingault erhalten, seine früheren Beobachtungen bestätigen, und die Regel feststellen, dass wenigstens die untersuchten Pflanzen aus der Luft keinen Stickstoff aufnehmen. Er fügt hinzu, dass die Resultate neue Untersuchungen über die ökonomische Darstellung von salpetersauren Salzen, Ammoniaksalzen oder Cyanüren veranlassen müssen.

Denn wenn der Stickstoff der Luft den des Düngers in keiner Weise ersetzen kann, so muss man sich bemühen, diejenigen Stickstoffverbindungen, die allein die animalischen Substanzen vertreten können, nämlich die salpetersauren Salze, Ammoniaksalze und Cyanüre, unmittelbar mittelst der Luft auf eine billige Weise darzustellen.

Natürlich müssen zu gleicher Zeit die im Dünger befindlichen Mineralsubstanzen der Pflanze zugeführt werden.

Mittelst des einfachen Apparates, dessen sich Boussingault bedient, können die Fragen über den Nutzen der salpetersauren Salze, Ammoniaksalze und Cyanüre bei der Vegetation bald entschieden werden.

XXX.
Ueber die Absorption des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen.

Von
Georges Ville.

(*Compt. rend. t.* XXXVIII, p. 705.)

Schon früher habe ich die Resultate meiner Untersuchungen über die Vegetation bekannt gemacht. Der Hauptzweck derselben war, den Ursprung des Stickstoffs, welchen die Pflanzen aus der Luft aufnehmen, zu bestimmen, und auszumitteln, in welcher Form dieser Stickstoff absorbirt wird*). Durch eine ununterbrochene Reihe von Versuchen in den Jahren 1849 bis 1852 habe ich nachgewiesen, dass der Stickstoff, welchen die Pflanzen aus der Atmosphäre aufnehmen, nicht von dem Ammoniak der Luft herrühren kann. Wenn man eine Pflanze in geglühten Sand säet und sie unter einer Glocke einschliesst, deren Luft man täglich einige Male erneuert, so findet man, selbst wenn man diese Luft von allen Stäubchen und allem Ammoniak befreit, dass die Pflanze eine bedeutende Menge Stickstoff aufnimmt; und ich schliesse daraus, dass der Stickstoff der Luft den Pflanzen zur Nahrung dienen kann.

Kürzlich wurde eine Arbeit veröffentlicht, deren Resultate das Gegentheil von meinen Behauptungen zu beweisen schienen. Diese Arbeit war von einem berühmten Manne ausgeführt, dessen Urtheil grosse Autorität besitzt. Dennoch halte ich an allen meinen Schlüssen fest. Ich finde in den Thatsachen, auf die man sich beruft, Nichts was sie widerlegen könnte. Man nimmt einerseits an, dass der Stickstoff der Luft von den Pflanzen absorbirt wird, andrerseits leugnet man, dass diese Absorption stattfindet. Die Behauptungen stehen sich also sehr schroff gegenüber, zu schroff, als dass die Wahrheit bei der

*) *Georges Ville, recherches experimentales sur la végetation.*

Discussion der Beweise, welche Jeder für seine Ansicht anführt, verborgen bleiben könne. Damit jedoch diese Discussion zum Ziele führe, müssen wir uns der Phasen erinnern, welche die in Rede stehende Frage seit Saussure durchlaufen hat.

Die ersten Untersuchungen über die Absorption des Stickstoffs durch die Pflanzen wurden von Saussure angestellt. Zufolge derselben findet eine solche Absorption nie statt. Allein wir wissen jetzt, dass die Resultate, die Saussure erhalten hat, wegen der Ungenauigkeit der Methode, die er wählte. unzuverlässig sind. Werden Klee und Erbsen in geglühtem Sande gebaut, mit reinem Wasser begossen und in einem Glaspavillon eingeschlossen, um sie vor Stäubchen, die in der Luft schwimmen, zu schützen, so findet man doch, dass die Pflanzen beträchtliche Mengen Stickstoff absorbiren. Der Versuch ist zwei Jahre lang von Boussingault angestellt worden, und immer mit demselben Resultat. Andrerseits habe auch ich nachgewiesen, dass eine solche Absorption stattfindet. Alle sind darüber einig, dass die Pflanzen einen Theil ihres Stickstoffs aus der Luft aufnehmen; die Einen schreiben jedoch den Ursprung dieses Stickstoffs dem Ammoniak, die Anderen dem Stickstoffgas der Luft zu; die letztere ist meine Ansicht.

Die Einen behaupten, dass der Regen eine bedeutende Rolle bei dieser Erscheinung spiele; sie nehmen an, dass der Regen die in der Luft vertheilten Spuren von Ammoniak zu einem geringen Volumen condensire, und so der Pflanze den Stickstoff, den sie aufnehmen müsse, in einer reducirten Form zuführe. Das Regenwasser ist demnach das Vehikel des Ammoniaks. Allein wir besitzen ein sehr einfaches Mittel, die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen. Nothwendig müsste dann das Regenwasser, welches während eines Jahres auf eine Hectare Land fällt, genug Ammoniak enthalten, um den Ueberschuss an Stickstoff in dem Ertrage gewisser Pflanzen über den Stickstoff des verwendeten Düngers zu erklären. Hier widersprechen die Thatsachen der Theorie. Im Elsass enthält der Ertrag von einer Hectare eines Erdbirnenfeldes (*topinambours*) 43 Kilo-

gramm Stickstoff mehr, als der Dünger, den der Boden empfängt. Auf der andern Seite enthält das Regenwasser, welches auf eine Hectare fällt, nur 3,54 Kilogrm. Ammoniak oder 2,92 Kilogrm. Stickstoff. Offenbar aber können die 43 Kilogrm. des absorbirten Stickstoffs nicht von den 2,92 durch den Regen zugeführten herrühren.

Hierauf erwiedert man, das Regenwasser enthält Nitrate, und diese begünstigen die Vegetation eben so wie das Ammoniak. Angenommen, dies sei richtig, angenommen ferner, wiewohl es wenig wahrscheinlich ist, ein Cubikmeter von auf freiem Felde gefallenem Regenwasser enthalte 14,98 Grm. wasserfreie Salpetersäure, welche Menge Barral für die in Paris gefallenen Wässer gefunden hat, angenommen endlich, dass alles gefallene Ammoniak und alle Salpetersäure von den Pflanzen genutzt werde, so findet man, dass bei Strassburg eine Hectare Land 29,35 Kilogrm. Stickstoff in Form von Ammoniak und Salpetersäure empfängt; es fehlt also immer noch viel an den 43 Kilogrm., welche von den *Topinambours* absorbirt worden sind.

Noch kann man entgegnen: das Regenwasser enthält bei Beginn des Regens viel mehr Ammoniak, als gegen das Ende, die Niederschläge des Nebels und Thaues sind ebenfalls sehr ammoniakalisch, und auch die letzteren liefern den Pflanzen Ammoniak; jedes Sinken der Temperatur bewirkt eine Condensation der Wasserdämpfe in der Luft, und führt somit den Pflanzen Ammoniak zu. Neben allen diesen Quellen wirken endlich noch die in der Luft schwimmenden Stäubchen.

Allein ich frage, woher haben der Klee und die Erbsen in den ersten Versuchen Boussingault's den Stickstoff empfangen. Die Vegetation ging im Innern eines Pavillons vor sich; die Pflanzen waren also vor Regen und Nebel geschützt; sie nahmen, wie Boussingault zugesteht, keine Nitrate auf, und die Stäubchen waren ohne Einfluss auf die Vegetation.

Die Beantwortung der Fragen, was das Regenwasser enthält und was es nicht enthält, und ob es so reich an Nitraten ist, als man gewöhnlich annimmt, will ich mir für eine spätere Zeit vorbehalten. Allein wenn diese Sub-

stanzen bei der Ernährung der Pflanzen eine so wichtige Rolle spielen, so scheint mir, müsste eine Hectare Land, welche mit destillirtem Wasser begossen wird, eine geringere Ernte geben als eine gleiche Fläche, welche durch Regenwasser befeuchtet wird. Was aber für eine Hectare gilt, muss auch für einen Theil einer solchen gelten. Nun habe ich folgende zwei Versuche angestellt: Ich nahm zwei im Innern gefirnisste Zinkkasten, deren jede Seite 1 Meter, deren Tiefe 30 Centim. betrug; in jeden derselben wurde eine Schicht von gut gewaschenen Kieselsteinen gebracht und darauf eine zweite Schicht von 100 Kilogrm. Erde. Beide Kasten wurden 25 Centim. tief in den Boden eingegraben und mit einem Glaspavillon umgeben, dessen sämmtliche Seiten wie die Fenster eines Zimmers geöffnet werden konnten. Auch die Decke des Pavillons war durch ein Fenster gebildet, welches, um die Pflanzen vor Regen zu schützen, geneigt war. Ein Udometer, welches mit einem der Kasten gleiche Oberfläche hatte, wurde neben dem Pavillon aufgestellt. Nach jedem Regen wurde das gesammelte Wasser in den einen der Kasten gegossen, zu dem andern ward eine gleiche Menge destillirtes Wasser gefügt. Der Versuch dauerte vom 15. März bis 15. Juli. Das Resultat war der Theorie, die den Stickstoff der Pflanzen aus den stickstoffhaltigen Substanzen des Regens ableiten will, keineswegs günstig.

Der Unterschied des Ertrags war von der Art, dass es schien, als haben ganz gleiche Bedingungen stattgefunden. Der mit Regenwasser begossene Boden gab 425,22 Grm. Ertag mit 3,9 Grm. Stickstoff, der mit destillirtem Wasser behandelte 469,5 Grm. Ertrag mit 4,1 Grm. Stickstoff.

Gegen diesen Versuch könnte man einwenden, dass der Regen den Pflanzen nur einen Theil der stickstoffhaltigen Substanzen, die sie aus der Luft aufnehmen, zuführe, während sie den grössten Theil von dem Nebel, dem Thau und den Stäubchen in der Luft empfingen. Allein auch diese Annahme ist unhaltbar, denn derselbe Weizen, welcher an den Kasten gebaut wurde, gab in demselben Boden aber unter einer Glocke, in welche täglich mehrere Male neue von suspendirten Stäubchen vollkommen befreite

Luft gebracht wurde, eben so viele Körner als in freier Luft, und die doppelte Menge Stroh.

Endlich lassen andere Thatsachen meiner Ansicht nach keinen Zweifel über die secundäre Rolle mehr übrig, welche die stickstoffhaltigen Substanzen des Regens bei der Ernährung der Pflanzen spielen. Wir haben angenommen, dass eine Hectare eines mit *Topinambours* bebauten Feldes der Atmosphäre 43 Kilogrm. Stickstoff entzieht, weil der Ertrag 43 Kilogrm. Stickstoff mehr als der Dünger enthält. Dabei wird jedoch vorausgesetzt, dass die ganze Menge des Stickstoffs im Dünger in die Pflanze übergeht. Weist man nun in Widerspruch mit dieser Annahme nach, dass ein Theil des Stickstoffs im Dünger verloren geht, indem er als Ammoniak in die Luft entweicht, so muss nothwendig noch mehr Stickstoff absorbirt werden, als angenommen wurde; und wenn das durch den Regen herabgeführte Ammoniak nur ein Theil des Ammoniaks ist, welches die Erde verloren hat, so ist klar, dass der absorbirte Stickstoff in keinem Falle von dem Ammoniak des Regens herrühren kann. Nun ist der Verlust eines Theils vom Stickstoff im Dünger durch Boussingault's Versuche ausser Zweifel gesetzt. Boussingault hat gefunden, dass eine Schneeschicht, welche 36 Stunden auf dem Boden eines Gartens gelegen hatte, auf 1 Liter Wasser 0,085 Grm. Ammoniak mehr enthielt, als derselbe Schnee, welcher unmittelbar nach dem Falle gesammelt wurde. „Was den Ursprung dieses Ueberschusses an Ammoniak betrifft," sagt Boussingault, „so ist durchaus kein Zweifel, dass er aus den von der Erde ausgehauchten Dämpfen hervorgeht."

Nimmt man nun an, dass die Schneeschicht 1 Centim. dick war, so kommen auf jedes Quadratmeter der Oberfläche 10 Liter Wasser, folglich verliert jedes Quadratmeter in 36 Stunden 0,856 Grm. Ammoniak, und mithin eine Hectare in derselben Zeit 856 Grm. Nimmt man nun endlich noch an, dass der Verlust an Ammoniak jeden Tag im Jahre derselbe ist, als an jenem Tage, an welchem der Schnee gefallen war, so ergiebt sich, dass eine Hectare des Gartens, auf dessen Boden der Schnee gefallen war,

im Laufe des Jahres 208 Kilogrm. Ammoniak oder 172 Kilogrm. Stickstoff aushaucht. Ich schreibe diesen Zahlen keine grössere Wichtigkeit zu, als ihnen zukommt; nur zur Erläuterung habe ich sie angeführt; denn es ist klar, wenn der Stickstoff, den die Erde durch den Regen empfängt, nur ein Bruchtheil des Stickstoffs ist, welchen der Dünger verloren hat, so kann der überschüssige Stickstoff des Ertrages nicht von dem Ammoniak des Regens, Nebels und Thaues herrühren. Dies allein wollte ich andeuten. Während nun einerseits die neuesten Analysen den Ammoniakgehalt des Regenwassers und der Luft immer geringer erscheinen lassen, heben andrerseits genaue Untersuchungen über die Ernährung der Pflanzen jeden Zweifel, dass die Luft den Vegetabilien mehr Stickstoff, als man geglaubt hat, zuführt. Ich hielt es für gut, diese beiden Umstände hervorzuheben, bevor ich mich über die letzte Abhandlung Boussingault's ausspreche, was in Kurzem geschehen wird.

XXXI.
Notizen.

1) *Krystallisirter Skorodit von neuem Fundort.*

N. v. Kokscharow theilt mit (Pogg. Ann. XCI, 488), dass der in Russland nur amorph gefundene Skorodit bei der Beresowske-Hütte unweit Katharinenburg im Ural in schönen Drusen krystallisirt vorkommt. Die Krystalle kleiden die Wände der Höhlungen des Fahlerzes aus, welches mit Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Bleivitriol, Rothbleierz u. a. in Gängen goldhaltigen Quarzes sich findet. Die Krystalle haben bis 6 Millim. Durchmesser, sind durchscheinend, lauchgrün und von derselben Form wie die sächsischen. Auch verhalten sie sich vor dem Löthrohr und gegen andere Reagentien wie der Skorodit anderer Fundorte.

---

2) *Untersuchung der Braunkohlen in der Nähe von Regensburg.*

Bei Burglengenfeld, im sogen. Sauforst, finden sich aus einer Thonschicht, die auf Jurakalk lagert, Braunkohlenlager, auf deren jeder Sohle ein schwaches Kieselguhrlager vorkommt. Die Kohlen gleichen nach Casselmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 372) den Ligniten vom Westerwalde (s. dies. Journ. LXI, 475), enthalten selten Pseudolignite und eine geringe Menge Conglomerate vermoderter Pflanzentheile und erdiger Massen. Schwefelkies ist so fein eingesprengt, dass kleinere Haufen sich manchmal von selbst entzünden.

Die Analysen sind auf dieselbe Art ausgeführt, wie die der Analysen vom Westerwald (a. a. O.) und gaben folgendes Resultat:

	Wassergeh. im grubenfeuchten Zustand. p.C.	Grenze d. Wasseranziehung.	Coaks.	Asche.	C	H	O u. N
Heller Lignit	—	9,73	46,22	1,00	65,26	5,63	28,11
Uebergang von hellem zu dunklem	41,46	9,52	46,37	0,99	63,15	5,89	29,97
Dunkler Lignit	45,66	10,48	49,87	0,94	63,75	5,86	29,45
desgl.	55,30	11,15					
Conglomerat	46,09	12,01	49,20	8,95	58,38	4,46	28,21
desgl.	33,26	13,14	54,82	8,17	60,27	4,65	29,91
desgl.	50,43	14,00					

Die Asche der Braunkohlen ist mehr oder weniger rostroth, frei von $\dot{Ca}\ddot{C}$, ziemlich reich an Gyps, löst sich in Salzsäure, bei einigen unter Abscheidung von Kieselerde.

---

3) *Quantitative Scheidung von Nickel und Zink.*

Nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 376) vermischt man die concentrirte Lösung beider Metalle mit überschüssigem Kalihydrat und dann mit so viel wässriger Blausäure, dass der Niederschlag sich wieder löst. Durch

eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium fällt daraus Schwefelzink nieder, während das Nickel in Lösung bleibt. Hat sich die Flüssigkeit nach einiger Digestion geklärt, so filtrirt man und wäscht den Niederschlag mit schwacher Schwefelkaliumlösung aus. Die Nickellösung wird mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht, bis das Cyanür zerstört ist und dann wie gewöhnlich behandelt.

Es ist zu bemerken, dass Schwefelammonium nicht statt Schwefelkaliums angewendet werden kann und dass das angewendete Alkali frei von Kieselsäure sein muss.

---

4) *Ueber das Cynen.*

Völckel erhielt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, pag. 358) durch wiederholte Destillation von Wurmsamenöl über wasserfreier Phosphorsäure, wobei ein grosser Theil des Oels verharzt oder in ein dickes schwerflüchtiges Oel verwandelt wird, einen Kohlenwasserstoff, den er *Cynen* nennt. Derselbe wird von dem dicken Oel durch Behandlung mit Schwefelsäure getrennt, auf welcher das Cynen schwimmt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium destillirt.

Das Cynen destillirt zwischen 173—175° C., ist farblos, dünnflüssig, an der Luft unveränderlich, von schwachem, hinternach brennenden Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, von 0,825 spec. Gew. bei +16° C., brennt mit russender Flamme. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht zersetzt, mit rauchender bildet es eine gepaarte Verbindung. Verdünnte Salpetersäure greift es nicht an, concentrirte färbt es in der Kälte gelbbraun und wandelt es in der Hitze in ein durch Wasser abscheidbares schweres gelbes Oel.

Das Cynen besteht aus:

			Berechnet.
C_{12}	88,70	88,79	88,89
H_9	11,14	11,13	11,11

XXXII.
Ueber die Zersetzung der in Wasser gelösten Salze durch die elektrische Säule.

Von

J. Ch. d'Almeida.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 682.)

I. *Zersetzung der Metallsalze.* Wenn man einen elektrischen Strom durch die Lösung eines Metallsalzes, zum Beispiel schwefelsaures Kupferoxyd, leitet, so bedeckt sich, wie bekannt, der negative Pol mit einem Metallniederschlag. Die Bildung desselben kann auf zwei Arten erklärt werden. Man kann annehmen, dass der Strom direct auf das Salz einwirkt, und dass der Metallniederschlag ein directes Resultat der Elektrolyse ist. Es ist jedoch auch möglich, dass durch den Strom Wasser zersetzt wird, und dass die Reduction des Metalls nur eine secundäre Wirkung des frei werdenden Wasserstoffs ist.

Beide Erklärungsweisen einer Prüfung zu unterwerfen, ist der Zweck des ersten Theils dieser Arbeit. Die Resultate, zu denen ich gelangt bin, sind folgende;

Operirt man mit einer Lösung, welche neutral ist, und während des ganzen Versuchs neutral erhalten wird, so rührt der Metallniederschlag fast ganz und gar von der directen Zersetzung des Salzes her. Leitet man dagegen den Strom durch eine angesäuerte Lösung, so ist der frei werdende Wasserstoff die Hauptursache der Reduction.

Damit man die Art und Weise, in der ich verfahre, und den Werth meiner Resultate beurtheilen kann, führe ich die beiden folgenden Versuche an:

a) Ich bringe bekannte Mengen einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in zwei verschiedene Gefässe, welche durch eine Oeffnung von 0,2 bis 0,3 Mm. Durchmesser mit einander communiciren. In das eine dieser Gefässe tauche ich ein Platinblech, dies ist der negative Pol; in das andere bringe ich ein Silberblech,

welches den positiven Pol bildet. Ich lasse den Strom 48 Stunden im Gange. Nach Beendigung des Versuchs finde ich 140 Grm. Silber am negativen Pol niedergeschlagen, und die Analyse zeigt, dass von diesen 140 Milligrm. 73 aus der Lösung, welche diesen Pol umgiebt, 67 aus der Lösung des andern Gefässes gekommen sind.

Die 67 Milligrm., welche in dem positiven Gefässe verschwunden sind, lassen sich nur durch die directe Zerlegung des Salzes erklären, denn der frei werdende Wasserstoff hätte nur in derjenigen Lösung, in welcher er sich entwickelte, also in der negativen, Metall reduciren können.

b) Bei einem zweiten Versuche, der mit demselben Strom als der erste angestellt wird, wende ich eine gleiche Lösung und einen gleichen Apparat an, nur ist die Lösung schwach angesäuert. Ich finde auch hier 140 Milligrm. Silber am negativen Pole niedergeschlagen; allein aus der Analyse geht hervor, dass sie derjenigen Lösung entzogen worden sind, in welche dieser Pol eintauchte. Hier war also der Wasserstoff die Ursache der Reduction.

Ich wiederholte dieselben Versuche mit salpetersaurem Kupferoxyd und den schwefelsauren Salzen des Silbers, Kupfers und Zinks, und immer erhielt ich entsprechende Resultate. Es ist immer mit bedeutenden Schwierigkeiten verbunden, die Lösung während der Elektrolyse neutral zu erhalten, und oft war es unmöglich, dies zu erreichen. Dieser Umstand schmälert die Vollkommenheit der Erscheinungen etwas, ohne dieselben jedoch gänzlich zu verändern. Die Lösungen, die ich anwendete, waren immer nur wenig concentrirt.

Die angeführten Thatsachen erklären sich durch die Leitungsfähigkeit*) der Körper, welche den Versuchen unterworfen wurden. Reines Wasser ist bekanntlich ein sehr schlechter Elektricitätsleiter; besser leiten Salzlösungen; angesäuertes Wasser aber besitzt eine noch bei weitem grössere Leitungsfähigkeit.

---

*) Die Leitungsfähigkeit wurde nach der etwas modificirten Methode von Wheatstone bestimmt. Douillot hatte die Güte, mir bei dieser Untersuchung beizustehen.

Vergleicht man diese Verhältnisse mit den Resultaten, die uns die elektrochemische Zersetzung gegeben hat, so sieht man, dass bei diesen Zersetzungen Alles so vor sich gegangen ist, wie wenn der Strom, indem er durch ein Gemisch mehrerer Körper circulirte, vorzüglich diejenigen durchlaufen und zersetzt hätte, deren Leitungsfähigkeit am grössten ist.

Wenn man daher den Strom durch eine neutrale Salzlösung führt, so wird fast nur das Salz zersetzt, welches viel besser leitet als das Wasser. War die Lösung sauer, so unterliegt der beste Leiter, das angesäuerte Wasser, vorzüglich der Wirkung des Stroms.

II. *Salze der Alkalien und Erden.* Leitet man durch die Lösung eines Alkalisalzes einen Strom, so circulirt derselbe bald durch ein sehr zusammengesetztes Gemisch. Dies enthält nämlich Wasser und das ursprüngliche Salz, ausserdem aber auch freie Säure und freies Alkali, welche beide sehr gute Leiter sind, und welche der Strom durchlaufen muss. Der Versuch bestätigt diese Ansicht vollständig.

Um die Rolle, welche die Säure spielen kann, genau zu beurtheilen, bringe ich gleiche Mengen einer Salzlösung (z. B. salpetersaures Kali) in zwei communicirende Gefässe; den Theil der Lösung, in welchen der positive Pol taucht, säure ich an. Die nach dem Versuche ausgeführten Analysen zeigten, dass da, wo ich die Säure zugesetzt hatte, eine geringe Menge des Salzes zersetzt worden war; der Strom war also jetzt zum Theil durch die Säure gegangen.

Der Einfluss des Alkali stellt sich sehr gut bei einem dem vorhergehenden ähnlichen Versuche heraus. Ich mache den am negativen Pol befindlichen Theil der Lösung stark alkalisch und finde, dass derselbe durch den Einfluss des Stroms einen geringen Theil des in ihm enthaltenen Salzes verloren hat, wie wenn ein Theil des Stroms das Alkali durchlaufen hätte.

Mit salpetersaurem Natron und schwefelsaurem Kali und Natron erhielt ich dieselben Resultate.

Die Natur der Säure oder der Basis gewisser Salze gestattet diese Versuche zu wiederholen, ohne die eine der

9*

Lösungen zu verändern. Die Zersetzung der schwefelsauren Magnesia bringt da, wo sich die Basis absondert, kein neues Element in die Lösung, denn die Basis ist unlöslich, während sich am positiven Pol eine Säure entwickelt. Nun findet man, dass sich dieses Salz wie ein Alkalisalz verhält, dessen an dem positiven Pol befindliche Lösung zuvor angesäuert worden war.

Das kohlensaure Kali bietet ein Beispiel entgegengesetzter Art. Zufolge der Natur der Kohlensäure, welche sich an den positiven Pol frei begiebt, verhält sich dieses Salz wie ein Salz, das zuvor am negativen Pol alkalisch gemacht worden ist.

Das salpetersaure Natron enthält eine Säure, welche die Elektricität zwei und ein halb Mal besser leitet, als die Basis; mit diesem Salze glaubte ich denselben Versuch wie mit der schwefelsauren Magnesia ausführen zu können. Bringt man die Lösung des vollkommen neutralen Salzes in jedes der beiden Gefässe, so wird sie sogleich in dem einen sauer, in dem andern alkalisch, und ich habe gefunden, dass da, wo der gute Leiter, die Säure, entweicht, weniger Salz zersetzt wird, als da, wo sich die Basis abscheidet.

Salpetersaures und schwefelsaures Kali gaben dieselben Resultate.

Endlich wollte ich noch versuchen, was geschehen würde, wenn die Lösung des Salzes während der ganzen Dauer des Versuchs neutral bliebe. Es war mir nicht möglich, diese Neutralität zu erreichen; allein durch einen sehr einfachen Kunstgriff bin ich zum Ziele gelangt.

In das positive Gefäss brachte ich anfangs Kali, in das negative die äquivalente Menge Schwefelsäure, und dann fügte ich zu beiden gleiche Volumina einer Lösung von schwefelsaurem Kali. Ich fuhr mit der Zersetzung fort, bis die Quantitäten Säure und Basis, welche ursprünglich in die Gefässe gebracht wurden, in den entgegengesetzten Gefässen frei geworden waren; also die Säure am positiven Pol, die Basis am negativen. Bei dieser Einrichtung war die Lösung in jedem der Gefässe während der einen Hälfte des Versuchs sauer, während der andern

alkalisch. Der Einfluss der Säure und des Alkalis war also im Augenblicke, als der Versuch unterbrochen wurde, auf beiden Seiten gleich stark zur Geltung gekommen.

Die Analyse zeigte, dass dann fast gleiche Gewichte des Salzes in beiden Gefässen unzersetzt geblieben waren.

Aus der Gesammtheit der eben angegebenen Versuche lassen sich mehrere Schlüsse ableiten; die hauptsächlichsten sind folgende beiden:

a) Wenn physikalische Untersuchungen die directe Zersetzung eines Salzes verlangen, darf man nie mit Lösungen operiren, die sauer oder alkalisch sind, oder es werden können.

Dies ist besonders bei der Bestimmung der elektrochemischen Aequivalente zu berücksichtigen.

b) Wird eine Salzlösung in einer U förmig gebogenen Röhre der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen, so wird das Salz in dem einen Arme immer schneller zersetzt, als in dem andern. Daniell, Pouillet, Smée und Hittorff haben diese so merkwürdigen Erscheinungen entdeckt und zu erklären gesucht; aus meinen Versuchen scheint hervorzugehen, dass die Hauptursache in dem Nichtneutralbleiben der Lösung zu suchen ist.

XXXIII.
Ueber die Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

Von

Berthelot.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 668.)

Die Resultate, die ich erhalten habe, beziehen sich

1) auf verschiedene Glycerinverbindungen der höchsten Ordnung;

2) auf verschiedene Verbindungen der Salzsäure mit Glycerin;
3) auf das Verhalten desselben gegen Oxalsäure;
4) auf eine eigenthümliche Verbindung des Glycerin mit Alkohol.

Auf die Mittheilung dieser Resultate werde ich einige Betrachtungen über die Glycerinverbindungen folgen lassen.

Erster Theil.

I. Ich habe folgende Verbindungen dargestellt:

1) Das *Trioleïn*, $C_{114}H_{104}O_{12} = 3C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Diese Verbindung ist flüssig und neutral. Wird sie bei 100° C. mit Bleioxyd behandelt, so zerlegt sie sich langsam und schwer in Oelsäure und Glycerin.

Das Trioleïn ist identisch mit dem natürlichen Oleïn. Es besitzt die Zusammensetzung und die Eigenschaften des von Chevreul analysirten Oleïns.

2) Das *Trivalerin*, $C_{36}H_{32}O_{12} = 3C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Es bildet eine neutrale ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, und lässt sich in Glycerin und Valeriansäure zerlegen.

3) Das *Tributyrin*, $C_{30}H_{26}O_{12} = 3C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Es bildet eine neutrale, ölige, riechende Flüssigkeit, deren Dichte = 1,056 ist; es lässt sich in Glycerin und Buttersäure zerlegen.

4) Das *Tribenzoyicin*, $C_{48}H_{20}O_{12} = 3C_{14}H_6O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Dasselbe ist neutral, krystallisirt in reinem Zustande in schönen weissen Nadeln, welche grösser sind, als die irgend einer andern Glycerinverbindung.

5) Das *Triacetin*, $C_{18}H_{14}O_{12} = 3C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$. Dasselbe bildet eine neutrale, riechende Flüssigkeit, deren Dichte = 1,174 ist; es ist unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in verdünntem Alkohol. Es enthält: C = 49,9; H = 6,8. Die Formel verlangt: C = 49,6; H = 6,4.

Es zersetzt sich beim Verseifen in Essigsäure und Glycerin.

Es gab:

Essigsäure	80,6
Glycerin	43,1
	123,7

Die Formel verlangt:

Essigsäure	82,6
Glycerin	42,2
	124,8

Die analytischen Resultate, die ich bei Untersuchung dieser Verbindungen erhielt, und besonders die Analyse und die Verseifung des Triacetin, welches das niedrigste Aequivalent besitzt, haben mich veranlasst, die für das natürliche Stearin*) allgemein angenommene Formel zu verändern, welche ich früher beibehalten zu müssen glaubte.

Nimmt man an, dass auch die Glycerinverbindungen der höchsten Ordnung eine ähnliche Formel besitzen, so muss das natürliche Stearin eben so wie die mit demselben identische, künstliche Verbindung als ein Tristearin betrachtet werden:

$$C_{114}H_{110}O_{12} = 3C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO.$$

Diese Formel stimmt mit den schon bekannten Analysen und Thatsachen überein. Das Gleiche gilt für das natürliche Margarin und Palmitin. Diese Substanzen, so wie auch die mit ihnen identischen, künstlichen Verbindungen scheinen mir Trimargarin und Tripalmitin zu sein.

II. 1) Ausser den angeführten Körpern habe ich eine neue, neutrale Verbindung des Glycerin mit Salzsäure erhalten.

Das *Dichlorhydrin*, $C_6H_6Cl_2O_2 = 2HCl + C_6H_8O_6 - 4HO$. Dasselbe bildet ein neutrales, helles Oel, ist unlöslich in Wasser und besitzt einen sehr entschiedenen Aethergeruch. Seine Dichte ist = 1,37. Kali zersetzt es langsam unter Bildung von Glycerin und Salzsäure**).

---

*) Dies ist die Formel von Lecanu und Berzelius, nach dem gegenwärtigen Aequivalent der Stearinsäure berechnet. Die Formel von Pelouze und Liebig unterscheidet sich nur durch 2 Aequiv. Wasser.

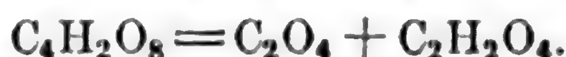
**) Die Existenz und die Natur dieser Verbindung veranlasste mich, neue Untersuchungen über das Acetidin und Butyridin anzu-

2) Einer besondern Untersuchung habe ich diejenigen Verbindungen unterworfen, welche die Säuren zugleich mit Salzsäure mit dem Glycerin eingehen.

Nach ihrer Analyse, ihren Eigenschaften und der verhältnissmässig niedrigen Temperatur, bei der sie destilliren, scheinen diese Körper nicht Gemenge einfacher Verbindungen, sondern bestimmte Verbindungen zu sein, in welche die Salzsäure neben der andern, durch das Glycerin neutralisirten Säure eintritt. Unter dieser Voraussetzung könnte eine Glycerinverbindung ebenso wie mehre Aequivalente derselben Säure mehrere verschiedene Säuren enthalten. Eine dieser Verbindungen, das *Benzochlorhydrin*, entspricht nach den Analysen der bestimmten Formel:

$$C_{20}H_{11}ClO_6 = C_{14}H_6O_4 + HCl + C_6H_8O_6 - 4HO.$$

III. Wird Oxalsäure mit Glycerin bis 100° erhitzt, so zersetzt sie sich in reine Kohlensäure, welche entweicht, und Ameisensäure, die mit dem Glycerin zurückbleibt, ohne jedoch eine neutrale Verbindung zu bilden. Bei Gegenwart überschüssigen Glycerins ist die Zersetzung erst nach 27 Stunden vollständig. Diese merkwürdige Reaction stimmt mit der häufig beobachteten Bildung von Ameisensäure auf Kosten der Oxalsäure überein, allein ich glaube nicht, dass diese Erscheinung anderwärts so deutlich den reinen und einfachen Charakter einer Spaltung gezeigt hat:



$$C_4H_2O_8 = C_2O_4 + C_2H_2O_4.$$

IV. Mit dem Alkohol geht das Glycerin eine den von Williamson entdeckten, gepaarten Aethern ähnliche Verbindung ein. Das *Diäthylin*, $C_{14}H_{16}O_6 = 2C_4H_5Br + C_6H_8O_6 - 2HBr$, erhält man, wenn man Glycerin, Bromwasserstoffäther und überschüssiges Kali 60 Stunden in verschlossenen Gefässen bis 100° erhitzt*). Die Flüssigkeit bildet nach Beendigung des Versuchs in den Röhren zwei Schichten; man giesst die obere ab und destillirt sie. Bei

---

stellen. Nach meinen neuen Versuchen ist das Acetidin ein *Diacetin*, $C_{14}H_{12}O_{10} + 2C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$, und das Butyridin ein *Dibutyrin*.

*) Auf ähnliche Weise habe ich mit Kali den Aethyl-Methyl-Aether erhalten.

191° destillirt das Diäthylin. Es bildet eine ziemlich bewegliche, farblose, klare Flüssigkeit, die wenig oder nicht löslich in Wasser ist und einen schwach ätherischen, etwas pfefferartigen Geruch besitzt. Seine Dichte beträgt 0,92. Lässt man einige Tropfen dieser Flüssigkeit auf glühenden Kalk fallen, so scheint sich Acroleïn zu bilden. Beim Destilliren mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Buttersäure giebt das Diäthylin Buttersäureäther.

Zweiter Theil. — Allgemeine Schlüsse.

1) Aus den Thatsachen, die ich so eben angeführt, und denen, die ich schon früher bekannt gemacht habe, geht hervor, dass sich die von mir untersuchten, künstlichen Glycerinverbindungen wie neutrale Körper verhalten, die durch Vereinigung des Glycerins mit Säuren nach chemischen Proportionen gebildet werden.

Bei dieser unter Elimination der Elemente von Wasser sich bildenden Verbindung verschwinden die Eigenschaften der Säure. Die Körper geben sämmtlich beim Behandeln mit Kali ein neutrales Salz und einen und denselben Körper, das Glycerin. Zu gleicher Zeit werden die Elemente von Wasser wieder aufgenommen, und die Eigenschaften der Säure treten wieder hervor. Dieselben Erscheinungen der Zersetzung treten unter den verschiedensten Umständen und oft bei den geringsten Einflüssen ein.

Diese Bedingungen, diese Erscheinungen und diese Produkte sind vollkommen identisch mit denjenigen, welche man bei Zersetzung der natürlichen Fette beobachtet, wie dies aus den vor 40 Jahren von Chevreul ausgeführten Arbeiten hervorgeht.

2) Diese Thatsachen beweisen, dass, wie schon angeführt wurde, ein analoges Verhältniss zwischen den Fetten und den Aethern stattfindet. Eines Theils entstehen die Aether, wie die Fette, durch unmittelbare oder mittelbare Vereinigung einer Säure mit Alkohol; diese Vereinigung geht unter Ausscheidung der Elemente von Wasser vor sich, wobei die Eigenschaften der Säure verschwinden. Andern Theils regeneriren die so gebildeten neutralen Körper unter verschiedenen Processen die Säure und den

Alkohol, indem die Elemente von Wasser wieder aufgenommen werden. Die Einwirkung der Alkalien, der concentrirten Säuren, des Wassers, sie mag heftig bei 220° oder langsam bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, zerlegt die neutralen Fette eben so in Säuren und Glycerin, wie die Aether in Säuren und Alkohol.

Beide bilden unter Einwirkung des Ammoniaks Amide. Noch besser lässt sich die Aequivalenz des Glycerins und des Alkohols, den Säuren gegenüber, durch directe und gegenseitige Reactionen nachweisen: man kann nach Willkür sowohl gewisse Aether durch Glycerin zersetzen und Glycerinverbindungen bilden, als auch ein Fett durch Alkohol zersetzen und einen Aether bilden.

Diese Thatsachen beweisen unabhängig von jeder Hypothese die Analogie in der Constitution der Glycerinverbindungen und der Aether.

3) Wenn nun das Glycerin, hinsichtlich der Natur seiner Verbindungen mit Säuren dem Alkohol gleicht, so beweisen doch die Formeln dieser Verbindungen, die Existenz mehrerer neutraler Verbindungen zwischen dem Glycerin und derselben Säure, einen wesentlichen Unterschied zwischen dem Glycerin und dem Alkohol.

In der That gehören die neutralen Glycerinverbindungen drei verschiedenen Reihen an:

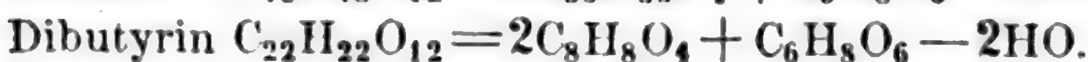
Die erste Reihe ist auch hinsichtlich der Formeln den Aethern analog und wird durch die Vereinigung von 1 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Glycerin unter Elimination von 2 Aeq. Wasser gebildet.

Monostearin $C_{42}H_{42}O_8 = C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$.

Monochlorhydrin $C_6H_7ClO_4 = HCl + C_6H_8O_6 - 2HO$.

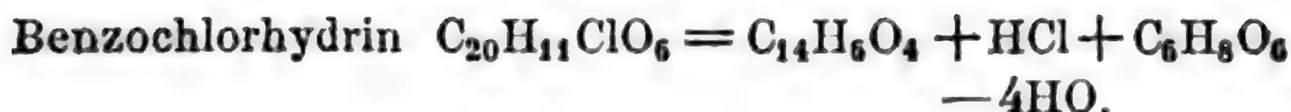
Die zweite Reihe wird durch Vereinigung von 2 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Glycerin unter Elimination von bald 2 bald 4 Aeq. Wasser gebildet*).

Distearin $C_{78}H_{78}O_{12} = 2C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$.


Dibutyrin $C_{22}H_{22}O_{12} = 2C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 2HO$.

Diacetin $C_{14}H_{12}O_{10} = 2C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4HO$.

*) Vielleicht ist die Menge des eliminirten Wassers immer dieselbe.


Benzochlorhydrin $C_{20}H_{11}ClO_6 = C_{14}H_6O_4 + HCl + C_6H_8O_6 - 4HO$.

Diäthylin $C_{14}H_6O_6 = 2C_4H_6O_2 + C_6H_8O_6 - 4HO$.

Dichlorhydrin $C_6H_6Cl_2O_2 = 2HCl + C_6H_8O_6 - 4HO$.

Die dritte Reihe entsteht durch Vereinigung von 3 Aeq. Säure mit 1 Aeq. Glycerin unter Elimination von 6 Aeq. Wasser.

Tristearin $C_{114}H_{110}O_{12} = 3C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$.

Trioleïn $C_{114}H_{104}O_{12} = 3C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$.

Triacetin $C_{18}H_{14}O_{12} = 3C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6HO$.

Dieser Reihe scheinen die natürlichen Fette anzugehören. Bei der Zersetzung der Körper dieser Reihe ersetzen 3 KO den mit der wasserfreien Säure verbundenen Körper $C_6H_5O_3$, dessen Sauerstoff das Drittel von dem der wasserfreien Säure ist. Es besteht also dieselbe Beziehung wie bei den neutralen Salzen.

Diese Thatsachen beweisen, dass das Glycerin zu dem Alkohol in demselben Verhältnisse steht, wie die Phosphorsäure zur Salpetersäure. Die Salpetersäure giebt nur eine Reihe neutraler Salze, während die Phosphorsäure drei verschiedene liefert, nämlich die gewöhnlichen Phosphate, die Pyrophosphate und die Metaphosphate. Die Salze dieser drei Reihen bilden bei Zersetzung durch eine energische Säure in Gegenwart von Wasser eine und dieselbe Phosphorsäure. Eben so liefert der Alkohol nur eine Reihe neutraler Aether, während das Glycerin drei verschiedene Reihen neutraler Verbindungen giebt. Diese drei Reihen geben bei ihrer Zersetzung in Gegenwart von Wasser denselben Körper, das Glycerin.

Das Glycerin ist nicht der einzige Körper, der mit dem Alkohol die Eigenschaft theilt, durch Vereinigung mit Säuren neutrale, beständige Verbindungen zu geben. Dieselbe Eigenschaft habe ich fast in gleichem Grade bei dem Mannit gefunden, und ich erhielt aus diesem Körper mit Strearinsäure das *Stearit*, mit der Palmitinsäure das *Palmitit*, mit der Buttersäure das *Butyrit*, mit der Essigsäure

das *Acetit*, mit der Chlorwasserstoffsäure das *Chlorhydrit*. Mehrere dieser Verbindungen, welche durch Wasser bei hoher Temperatur zersetzt werden, regeneriren die Säure, durch die sie gebildet wurden, und das krystallisirte Mannit.

XXXIV.

Chemisch-Technisches über Leim.

Hyltén-Cavallius hat mehrere Versuche über das Verhalten des Leims mitgetheilt (*Oefvers. af Vetensk. Akad. Förhandling.* 1853. No. 788, p. 166) die folgende Resultate enthalten:

1. Setzt man zu einer lauwarmen, mit dem vier- bis sechsfachen Gewicht Wassers bereiteten Leimlösung pulverförmiges $\dot{K}\ddot{C}$, $\dot{K}_2\bar{T}$, $\dot{Na}\ddot{C}$, $(\dot{K}+\dot{Na})\bar{T}$, $\dot{Mg}\dddot{S}$ oder andere Salze, so coagulirt der Leim, wahrscheinlich durch die Salze mechanisch aus der Lösung verdrängt. Verdünnte Lösungen dieser Salze fällen eine Leimlösung, die Kochsalz enthält, nicht.

2. Sättigt man eine warme Leimlösung (in dem sechsfachen und mehr Wasser) mit NaCl, NH_4Cl, BaCl, $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, $\dot{K}\bar{Cr}_2$ u. a., so gelatinirt sie nicht beim Erkalten; gesättigte Lösungen dieser Salze nehmen, wenn auch langsam, trocknen Leim auf.

3. Versetzt man lauwarme sehr starke Leimlösung (1 Th. Leim auf 3 Th. Wasser) mit concentrirter Alaun- oder anderer Thonerdesalz-Lösung, so fällt theilweise der Leim als durchscheinende, farblose, steife Masse aus. Mehr verdünnte Leimlösung (1 Th. auf 12 Th. Wasser) wird sehr zähe bei einem geringen Zusatz von Thonerdesalzlösung; fügt man aber grössere Mengen auf einmal hinzu, so zeigt sich die Wirkung weniger merkbar. Geringer Zusatz von Säure, z. B. Essigsäure, verhindert jede Wirkung der Thonerdesalze. Gegen Eisenoxydsalze verhält sich mit Ausnahme der Färbung des Niederschlags Leim ganz gleich.

Die Niederschläge sind Verbindungen von Leim mit Thonerde und Eisenoxyd, die in Wasser schwerer, in Kochsalzlösung unlöslich sind. Wenn man daher eine mit Kochsalz gesättigte Leimlösung mit Thonerde- oder Eisenoxydsalz vermischt, so fällt $^{1}/_{1500}$ Leim noch nieder, und fügt man zur Alaunlösung irgend einen Farbstoff, dann lässt sich ein sehr geringer Leimniederschlag noch deutlich erkennen. Leim, der Thonerdesalz enthält, ist wenig bindend, daher soll man Zusatz von Alaunlösung zum Klären beim Leim vermeiden.

4. Mit verdünnten Säuren, wie Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Wein-, Citronen- und Indigschwefelsäure versetzt, gelatinirt die Leimlösung beim Erkalten nicht, aber sättigt man sie nun mit Kochsalz, so entstehen farblose oder gefärbte Coagula. Diese stellt man am leichtesten dar, wenn man zu einer klaren Leim-Kochsalzlösung die genannten Stoffe setzt.

5. Wird Leim in dem sechsfachen Gewicht einer starken Abkochung gewisser Farbhölzer, z. B. gelben oder braunen Brasilienholzes, Fernambuks, Haidekrauts u. a. gelöst, und dann erhitzt mit $\dot{K}\dddot{Cr}_2$lösung versetzt, so erstarrt die Flüssigkeit ganz zu einer dunkeln unlöslichen Gallert. Versetzt man Leim mit Eisenvitriollösung und dann mit $\dot{K}\dddot{Cr}_2$, so fällt er als braune unlösliche Masse nieder.

Werden Leimschnitte, die eine hinreichende Menge der oben genannten Farbstoffe oder Eisenvitriols enthalten, in kalte Lösung von $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ gestellt, so bleibt der Leim unlöslich. Darauf hat der Verf. die Methode einer Schnellgerberei, Farbengerberei und Mineralgerberei gegründet.

6. Einige Minuten mit gelöschtem Kalk gekocht verliert Leimlösung die Eigenschaft zu gelatiniren und giebt beim Verdunsten eine gummiähnliche, farblose, in kaltem Wasser und gesättigter Kochsalzlösung lösliche Masse, welche im letztern Fall mit Thonerdesalz einen in reinem kalten Wasser löslichen Niederschlag erzeugt. Jener gummiähnliche Leim, in passender Menge mit reinem Leim vermischt, giebt ein Gemisch von der Beschaffenheit des gewöhnlichen Tischlerleims, welches nach dem Trocknen

eine unbiegsame, glasige Masse darstellt, die zu gewissen Jahreszeiten feucht, zwischen den Lippen klebrig wird und sich theilweis in kaltem Wasser löst. Bekanntlich bildet sich die gummiähnliche Beimischung des gewöhnlichen Tischlerleims durch längeres Kochen bei der Bereitung, theils auch wohl durch Einwirkung des rückständigen kaustischen Kalks, von dem das Leimleder nicht sorgfältig gereinigt war. Bisweilen bringt man den Leim nicht zum Gerinnen und sucht den Grund davon meist in gewitterhafter Luft; er liegt aber wohl näher in dem anwesenden Kalk. —

XXXV.
Ueber die Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen. Anwendung auf den Tabak.

Von

Th. Schloesing.

(Ann. de Chim. 3. sér. tom. XL, p. 479.)

(Mit Abbildungen auf Tafel I.)

Bekannt ist die Methode von Pelouze*) zur Bestimmung der Salpetersäure und insbesondere des salpetersauren Kalis. Zum Theil gestützt auf die Reduction der Uebermangansäure durch Eisenchlorür setzt diese Methode voraus, dass das salpetersaure Salz vollkommen frei von Substanzen ist, welche fähig sind, Uebermangansäure augenblicklich zu reduciren; ich sage augenblicklich, weil eine Substanz, die eine gewisse Zeit nöthig hätte, um eine ähnliche Erscheinung hervorzubringen, keinen merklichen Fehler in der Bestimmung verursachen würde, da die Reduction der Uebermangansäure durch Eisenchlorür sogleich erfolgt.

*) Dies. Journ. XL, 324.

Allein es giebt besonders unter den organischen Verbindungen sehr viele, welche die Uebermangansäure im Augenblick des Zusammentreffens mit ihr reduciren. Ist ein Nitrat mit einer solchen Substanz verunreinigt, so ist die Methode von Pelouze, wie derselbe auch selbst angegeben hat, nicht anwendbar. Es ist nun zwar bisweilen möglich, durch geeignete Processe jene, die Bestimmung hindernden Substanzen zu entfernen, allein im Allgemeinen sind solche Trennungsmethoden nicht hinlänglich genau, besonders wenn die Salpetersäure in einem Gemisch organischer Verbindungen, z. B. in einem Pflanzenauszug zu bestimmen ist.

Da ich wünschte, den Gehalt verschiedener Tabaksorten an Salpetersäure ze ermitteln, und hierbei die Anwendung der Uebermangansäure unmöglich war, suchte ich ein anderes Verfahren ausfindig zu machen. Die Methode, deren ich mich bediente, schien mir genau und allgemein genug, um der Veröffentlichung werth zu sein; und ich zaudre nicht, sie mitzutheilen, da die Bestimmung der Salpetersäure bei Gegenwart organischer Substanzen für die Entscheidung mehrerer wichtiger Fragen von Bedeutung ist. Hierher gehören die Fragen über die Bildung und Zersetzung der Salpetersäure unter natürlichen Einflüssen, über den Gehalt an Salpetersäure in den Bodenarten, Düngern, Pflanzen, Wässern aller Art, über die Rolle, welche die Salpetersäure bei der Vegetation spielt; ferner die Frage, ob die grünen Blätter die Eigenschaft besitzen, sie zu ersetzen, um ihren Stickstoff in stickstoffhaltige Verbindungen überzuführen.

Diese Abhandlung zerfällt in drei Theile:

In dem ersten werde ich eine Methode angeben, um die Salpetersäure zu bestimmen, wo sie nicht neben organischen Substanzen vorkommt.

In dem zweiten Theile werde ich zeigen, dass diese Methode auch für den Fall, dass die Salpetersäure mit organischen Substanzen verunreinigt ist, noch angewendet werden kann.

In dem dritten Theile werde ich als Beispiel für die

Anwendbarkeit dieser Methode meine Resultate, die ich bei Untersuchung des Tabaks erhalten habe, mittheilen.

Auch habe ich Versuche angestellt, welche nachweisen sollten, dass dieselbe Methode einer allgemeineren Anwendung fähig sei, z. B. zur Bestimmung der salpetersauren Salze in den Wässern und Bodenarten, bei ihrer Zersetzung unter dem Einflusse faulender Körper, und endlich bei Entscheidung der Frage über die Assimilation der salpetersauren Salze während der Vegetation.

Erster Theil.

Die Versuche von Pelouze haben gezeigt, dass die Salpetersäure bei Gegenwart von kochender Salzsäure und Eisenchlorür vollständig in Stickstoffoxydgas, welches entweicht, und Sauerstoff, welcher die Salzsäure zersetzt, zerlegt wird; es bildet sich Wasser und das Eisenchlorür wird in Chlorid verwandelt.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$NO_5 + 6FeCl + 3HCl = NO_2 + 3Fe_2Cl_3 + 3HO.$$

Auf diesem Prozess beruht die Methode von Pelouze, auf demselben beruht auch die meinige; sie besteht in Folgendem:

Man verwandelt die Salpetersäure in Stickstoffoxyd, sammelt das Gas, befreit es von jedem andern Gase, das saure Eigenschaften besitzt, verwandelt es durch Zuführung von Sauerstoff in Salpetersäure und bestimmt diese mittelst titrirten Kalksacharates.

Die Operationen lassen sich mit Hülfe des Tab. I. Fig. 1. abgebildeten einfachen Apparates ausführen. Die Salzsäure, das Eisenchlorür und die Salpetersäure reagiren in einem Ballon *A* auf einander; das gebildete Stickstoffoxydgas entweicht zugleich mit vielen Salzsäuredämpfen in eine Glocke *B*, welche über einer Quecksilberwanne steht und mit Quecksilber und Kalkmilch vollkommen gefüllt ist. Sind die sauren Dämpfe durch das Alkali vollständig absorbirt, so wird das Stickstoffoxydgas aus der Glocke *B* in einen Ballon *C* gebracht. *D* ist ein Sauerstoffbehälter, aus

welchem man den Sauerstoff in den Ballon *C* leiten kann, um das Stickstoffoxydgas in Salpetersäure zu verwandeln.

Die einzelnen Manipulationen sind folgende:

Man bringt zunächst das gelöste salpetersaure Salz in den Ballon *A*, dessen ausgezogener Hals durch eine vulkanisirte Caoutchoucröhre *a* mit einer engen Glasröhre *b* verbunden wird; an dieser ist eine zweite Caoutchoucröhre *c* von geringem innern Durchmesser angelegt, deren Länge ungefähr 15 Centimeter beträgt. Es ist wesentlich, dass der Ballon, bevor die Einwirkung des salpetersauren Salzes auf das Eisenchlorür beginnt, von Luft befreit wird; geschieht dies nicht, so wird das Stickstoffoxydgas sogleich ganz oder theilweise in Untersalpetersäure verwandelt, welche durch das Alkali unter der Glocke *B* absorbirt wird. Man kocht daher die Lösung des Salzes, bis sie nur noch ein geringes Volumen einnimmt; damit sie während des Kochens nicht Salpetersäure verliert, muss sie alkalisch, oder wenigstens neutral sein.

Ist die Luft ausgetrieben, so taucht man, bevor man das Sieden unterbricht, das Ende der Röhre *c* in ein Glas, welches eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure enthält und entfernt dann die Lampe. Der Ballon erkaltet; die Lösung wird absorbirt; um die Absorption zu reguliren, drückt man die Röhre *c* mehr oder minder zwischen den Fingern. Ist nur noch sehr wenig Eisenlösung auf dem Boden des Gefässes, so fügt man Salzsäure hinzu, die man ebenfalls absorbiren lässt; dies Letztere wiederholt man drei bis vier Mal. Die Säure wird in einzelnen Portionen zugesetzt, damit die Röhren *c*, *b*, *a* ausgewaschen werden; denn enthielten dieselben noch Eisenchlorür, so würde das Salz später in die Glocke *B* mit fortgerissen werden, wo das Eisenoxyd einen Verlust an Stickstoffoxyd verursachen müsste.

Ist die Säure in den Apparat gebracht, so schliesst man die Röhre *c* mittelst einer Klemme, die einfach aus einem umgebogenen Drahte bestehen kann, taucht das Ende derselben unter das Quecksilber in der Wanne und führt sie in die Glocke *B*. Man setzt die Lampe wieder unter den Ballon *A*, um die Reaction, welche die Salpeter-

säure in Stickstoffoxydgas verwandelt, vor sich gehen zu lassen; dann öffnet man die Röhre *c* wieder, indem man die Klemme entfernt. Hierbei tritt eine scheinbare Schwierigkeit ein; entfernt man die Klemme zu schnell, so kann Quecksilber in den Ballon steigen, entfernt man sie zu spät, so droht eine Explosion; doch entgeht man leicht dieser doppelten Gefahr, wenn man die Klemme wegnimmt, sobald man die Lampe unter den Ballon gesetzt hat, und ihre Wirkung durch den Druck der Finger ersetzt. Man lässt den Druck nach, bis eine Quecksilbersäule in der Röhre *b* erscheint, und vermindert ihn in kurzen Zeitintervallen allmählich immer mehr, um zu sehen, ob das Quecksilber noch steigt; fällt es, so kann man die Röhre *c* loslassen.

In 7 bis 8 Minuten tritt die Reaction vollkommen ein; ist sie beendigt, so nimmt man die Röhre *c* unter der Glocke *B* hervor. In letztere hat man zuvor mittelst einer umgebogenen Pipette Kalkmilch gebracht, welche durch Kochen von Luft befreit worden ist. Das Stickstoffoxydgas wird so von jeder Spur sauren Dampfes befreit. Dasselbe muss nun in den Ballon *C* gebracht und daselbst wieder in Salpetersäure verwandelt werden.

Die Glocke *B* muss in eine Spitze auslaufen, an welcher sich ein Caoutchoucrohr anlegen lässt. Der Hals des Ballon *C* ist ebenfalls in eine Spitze ausgezogen, und mittelst eines vulkanisirten Caoutchoucrohrs *d* mit einer in rechtem Winkel gebogenen Glasröhre *e* verbunden, welche letztere an ihrem Ende wieder ein Caoutchoucrohr von 10 Centim. Länge trägt. Der Ballon *C* enthält reines Wasser, das man bis zur Entfernung der Luft kocht; dann verbindet man das Caoutchoucrohr mit der Spitze der Glocke *C* und bricht das Ende dieser Spitze ab. Anfangs schlägt sich der Dampf in der Glocke nieder, aber bald beginnt ein entgegengesetzter Strom, und das Stickstoffoxydgas steigt in den Ballon. Geht dies zu schnell vor sich, so beugt man dem vor, indem man die Röhre *f* mit den Fingern drückt; wenn die Kalkmilch in der Glocke bis an den Rand der Röhre *f* tritt, so schliesst man die Röhre *f* mittelst der schon erwähnten Klemme.

Der grösste Theil des Stickstoffoxydes ist nun schon in den Ballon *C* getreten, doch befindet sich noch ein Theil in den Röhren *d*, *e*, *f* und in der Spitze der Glocke; um diesen auszutreiben, bringt man 20 bis 30 C.-C. Wasserstoff, der frei von Sauerstoff*) ist, durch die untere Oeffnung in die Glocke. Man lässt das Gas absorbiren, und nachdem die Klemme wieder auf die Röhre *f* gesetzt ist, bindet man dieselbe von der Glocke los. Der Sauerstoffbehälter *D* ist mittelst eines Caoutchoucrohres *g*, welches mit einem Hahn *r* versehen ist, mit einer kleinen Glasröhre *h* verbunden; an diese legt man das Caoutchoucrohr *f* an, öffnet den Hahn und entfernt die Klemme. Der Sauerstoff steigt in den Ballon. Man schliesst den Hahn *r*, trennt die Röhren *h* und *f* und wartet eine Viertelstunde, welche Zeit zur Condensation der salpetersauren Dämpfe nöthig ist. Nun ist nur noch die Säure mittelst Kalksacharats zu bestimmen. Hierbei erwähne ich nur, dass, wenn die alkalische Flüssigkeit wie gewöhnlich mit Schwefelsäure titrirt ist, man mit dem Quotienten $^{54}/_{40}$ der Aequivalente der Salpeter- und Schwefelsäure multiplicirt, um den für Schwefelsäure bestimmten Gehalt in den der Salpetersäure entsprechenden zu verwandeln.

Anstatt anfangs die Lösung des salpetersauren Salzes in den Ballon *A* zu bringen, kann man zuerst das Eisenchlorür darin kochen, und dann die Lösung des salpetersauren Salzes wie die Salzsäure durch Absorption hinzu gelangen lassen. Hat man das Eisenchlorür nicht vorräthig, so bereitet man es sogleich in dem Ballon, indem man Eisendraht in verdünnter Salzsäure löst.

Man kann fragen, warum ich das Stickstoffoxydgas in Salpetersäure verwandle, anstatt unmittelbar das Volumen

---

*) Ich verschaffe mir in wenig Minuten den zu mehreren Analysen hinreichenden Wasserstoff, indem ich einige Zinkstücken in einer mit Entwicklungsrohr versehenen kleinen Flasche mit verdünnter Schwefelsäure behandle. Bevor ich das Gas auffange, treibe ich die Luft des Rohres aus, indem ich durch Erwärmen in der Flasche die Bildung von Schaum veranlasse. Dieser Schaum treibt, indem er bis zum Entwicklungsrohr steigt, die Luft vollständig aus.

des Gases zu messen. Dies geschieht, um die Salpetersäure auch bei Gegenwart organischer Substanzen bestimmen zu können, denn es ist klar, dass bei der Reaction des Eisenchlorürs und der Salpetersäure auf die organischen Stoffe Gase entweichen können, die durch das Alkali der Glocke *B* nicht absorbirt werden. Man müsste demnach das Stickstoffoxydgas, nachdem es umgefüllt und einmal gemessen ist, auf gewöhnliche Weise absorbiren lassen, und sich überzeugen, dass es keinen Rückstand lässt; oder wenn ein solcher bliebe, so müsste man diesen bestimmen. Diese Operationen sind ohne Zweifel langwieriger und verlangen mehr Sorgfalt, als die Umwandlung des Stickstoffoxydgases in Salpetersäure. Ausserdem schadet bei meiner Methode die Gegenwart fremdartiger Gase (ausser dem Sauerstoffgase) wenig. Dieselben können weder sauer noch alkalisch sein, da sie sich aus einer sauren Flüssigkeit entwickelt haben, und mit einer alkalischen in Berührung gewesen sind; sie können daher ohne jene Eigenschaft, die ausschliesslich dem Stickstoffoxyd zukommt, nämlich sich durch einfache Berührung mit Sauerstoff in Säure zu verwandeln, keinen Einfluss auf die Bestimmung haben.

An diese Details schliesse ich noch einige Beobachtungen an, deren Erklärung nicht überflüssig erscheint.

Bekanntlich verwandelt sich das Stickstoffoxydgas, wenn man es unter einer Glocke bei Gegenwart einer alkalischen Flüssigkeit mit einigen Blasen Sauerstoff versetzt, nicht in Salpetersäure, sondern in salpetrige Säure, welche sogleich vom Alkali absorbirt wird. Demnach ist nur ein Aequivalent Sauerstoff statt dreier Aequivalente erforderlich, um ein Aequivalent Stickstoffoxydgas verschwinden zu machen, und, wenn man die Bestimmung nach meiner Methode ausführt, so kommt auf 1 Sauerstoff ein Verlust von 6,75 Säure. Man wird folglich nicht genug Sorgfalt auf das Austreiben der Luft aus dem Apparate verwenden können. Längeres Kochen genügt, um die beiden Ballons *A* und *C* vollkommen zu reinigen. Die Glocke *B* könnte dagegen einige Luftblasen an den Wänden zurückhalten, wenn man sie, um sie mit Quecksilber zu füllen, einfach

in die Wanne tauchte; man beugt jedoch diesem Uebelstande vor, wenn man die Glocke mit Wasser füllt, bevor man das Quecksilber in dieselbe bringt.

Nach 5 bis 6 Bestimmungen muss man die Röhren *a* und *c* erneuern, da dieselben von kochender Salpetersäure schnell angegriffen werden und sich nach einigen Operationen verstopfen oder zerreissen.

Wenn die Spitze der Glocke *B* abgebrochen werden muss, befindet sie sich innerhalb einer Caoutchoucröhre; sie muss daher, wenn die Analyse nicht gefährdet werden soll, eine besondere Gestalt haben. Ist sie zu stark, so ist es schwierig, sie durch einen Druck mittelst der Finger auf das sie umgebende Caoutchoucrohr zu zerbrechen; ist sie zu sehr ausgezogen, so läuft man Gefahr, sie beim Einführen in das Caoutchoucrohr zu zerbrechen. Die geeignetste Form ist Fig. 2. in natürlicher Grösse dargestellt. Man macht auf *a* mit einer scharfen Spitze einen schwachen Strich. Dieselbe Glocke kann sehr oft dienen.

Am Ende der Spitze befindet sich immer eine kleine Menge Kalk, welche daselbst durch Capillarität zurückgehalten wird. Wollte man das Erkalten des Ballons *C* abwarten, bevor man die Spitze abbricht, so würde dies Alkali durch die Röhren *d*, *e*, *f* gerissen werden und könnte bis in den Ballon gelangen, woraus ein bedeutender Fehler entstehen müsste. Man muss deshalb bis zu dem Augenblick, in welchem man die Spitze abbricht, den Ballon erhitzen; der Dampf, der jetzt einen grössern Druck als die Atmosphäre ausübt, dringt in die Glocke, der Kalk wird somit in dieselbe hineingerissen, anstatt durch das Stickstoffoxydgas herausgeführt zu werden.

Die Glocke *B* ist ein einfacher Vorstoss, welcher an seiner Verengerung ausgezogen ist. Während die Reaction im Ballon *A* vor sich geht, condensiren sich die Dämpfe bisweilen nicht schnell genug in der Glocke, und diese läuft Gefahr, umgeworfen zu werden; in diesem Falle taucht man sie in die Wanne ein, wodurch sie abgekühlt wird. Sie muss übrigens das drei- bis vierfache Volumen des Gases, das man aufzufangen denkt, fassen.

Wenn die Caoutchoucröhren eng sind, und man im Innern derselben die Spuren der Nath nicht erkennt, so ist es überflüssig, sie zu binden; es genügt, die Glasröhren, an welche sie angelegt werden, fettig zu machen.

In Folgendem gebe ich die Resultate der Versuche, die ich anstellte, um die Genauigkeit meiner Methode für den Fall zu prüfen, dass die angewendeten salpetersauren Salze rein sind.

I. 339 Milligrm. reines salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure	180,8 Mgrm.	Fehler 0,2 Mgrm.
berechnete „	181,0 „	

II. 200 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure	106,8 Mgrm.	Fehler 0,0 Mgrm.
berechnete „	106,8 „	

III. 100 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure	52,5 Mgrm.	Fehler 0,9 Mgrm.
berechnete „	53,4 „	

IV. 43,75 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure	22,3 Mgrm.	Fehler 1,06 Mgrm.
berechnete „	23,36 „	

V. 22,5 Milligrm. salpetersaures Kali:

gefundene Salpetersäure	10,7 Mgrm.	Fehler 1,3 Mgrm.
berechnete „	12,0 „	

In diesen fünf Versuchen war das Doppelte bis Dreifache der der Theorie nach nöthigen Menge Eisenchlorür angewendet worden; in den drei ersten betrug das Volumen der reagirenden Flüssigkeit 25 bis 30 Cubikcentim., in den beiden letzten 10 bis 15 Cubikcentim.

Ich wollte versuchen, ob ein sehr grosser Ueberschuss an Eisen nicht nachtheilig wirkte:

VI. 0,150 Grm. salpetersaures Kali und 4 Grm. Eisen (also ungefähr das 16-fache der nach der Theorie hinreichenden Menge):

gefundene Salpetersäure	0,08003 Grm.	Fehler 0,2 Mgrm.
berechnete „	0,08010 „	

VII. 0,020 Grm. salpetersaures Kali und 4 Grm. Eisen (also das 125-fache der hinreichenden Menge:

gefundene Salpetersäure	0,0103 Grm.	Fehler 0,38 Mgrm.
berechnete „	0,01068 „	

In diesen beiden Fällen war das Eisen durch die verdünnte Salzsäure in dem Ballon *A* angegriffen worden. Der Salpeter war wie die zur Reaction nöthige Salzsäure durch Absorption eingeführt.

Diese Versuche beweisen die Genauigkeit der Methode (wenn die Nitrate frei von organischen Substanzen sind); zugleich bemerkt man, dass in den fünf ersten der Fehler wächst, je nachdem die Menge der Salpetersäure abnimmt; man muss daraus schliessen, dass die Reaction, bei welcher sich das Stickstoffoxydgas bildet, weniger vollkommen ist, wenn die Verdünnung der Lösung der Salpetersäure eine gewisse Grenze überschreitet. In diesem Falle ist es, wie der Versuch VII. beweist, vortheilhaft, die Menge des Eisenchlorürs beträchtlich zu vermehren. Dies erklärt sich, wenn man annimmt, dass die Moleküle der Salpetersäure und des Eisenchlorürs in einer verdünnten Lösung zu entfernt von einander liegen, und folglich schwer auf einander reagiren, dass dem aber abgeholfen wird, wenn man die Moleküle einander nähert, indem man den Gehalt an Eisen vermehrt.

Doch reicht die verbessernde Wirkung eines Ueberschusses an Eisen nicht hin, wenn man kleine Mengen Salpetersäure mit grosser Genauigkeit bestimmen will. In diesem Falle muss der Apparat so eingerichtet sein, dass man nur 1 oder 2 Cubikcentimeter von der reagirenden Flüssigkeit anwenden kann. Die Veränderungen, die ich getroffen, beziehen sich nur auf den Apparat, in welchem die Reaction vor sich geht. Die Glocke *B* und der Ballon *C* bleiben dieselben, nur muss *C* kleiner sein.

Der Ballon *A* der Fig. 1. ist durch eine Röhre *T* Fig. 3. ersetzt, deren Länge 10 Centim., deren innerer Durchmesser 1 Centim. beträgt. Das eine Ende derselben ist geschlossen, das andere ist ausgezogen und durch ein vulkanisirtes Caoutchoucrohr mit einem Entwicklungsrohr *u* verbunden. 1 oder $1^1/_2$ Centim. vom Boden der Röhre *T* ist eine Röhre *t* angeschmolzen, welche durch ein Caoutchoucrohr mit einer Röhre *T'* in Verbindung steht; diese letztere ist von grünem Glase, 15 Centim. lang, an beiden Enden ausgezogen und mit geglühten oder reducirten Kupfer-

spähnen gefüllt; sie ruht auf einem Roste und ist durch ein Caoutchoucrohr mit einem Apparat in Verbindung gesetzt, in welchem man Kohlensäure mittelst Marmor und Salzsäure entwickeln kann.

Die Lösung des salpetersauren Salzes wird zunächst in einer Schale bis zu einem möglichst kleinen Volumen abgedampft und dann durch einen kleinen ausgezogenen Trichter in die Röhre *T* gebracht. Trichter und Schale werden ausgewaschen und dann die Lösung in der vom Apparate getrennten Röhre *T* abgedampft, was über einer Spirituslampe mit kleiner Flamme geschehen kann. Ist die Flüssigkeit eingedampft, so lässt man die Röhre *T* erkalten, und setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu, welche Eisenchlorür gelöst enthält.

Man legt sogleich das Entwicklungsrohr *u* an und taucht das Ende desselben in ein mit Wasser gefülltes Glas; darauf saugt man durch die Röhre *t* 1 oder 2 Tropfen Wasser, welche auf der Salzsäure schwimmen, ohne sich sogleich mit ihr zu vermischen. Hierdurch verhindert man, dass der Strom Kohlensäure, welcher sogleich durch den Apparat streichen wird, Spuren von Salpetersäure in Gasform mit sich fortführt. Man fügt nun sofort den Apparat so, wie Fig. 3. zeigt, zusammen, legt Kohlen unter den Rost und entwickelt einen Kohlensäurestrom. Dieser Strom muss ziemlich langsam gehen, damit jede Spur Sauerstoff in der Röhre *T'* zurückgehalten wird. Nach einigen Minuten enthält die Röhre *T* keine Luft mehr, sie ist ersetzt durch ein Gas, welches von dem Alkali der Glocke *B* bis auf einige Spuren Stickstoff vollständig absorbirt wird; dies letztere Gas ist jedoch ohne nachtheiligen Einfluss. Man setzt nun die Glocke *B* über die Röhre *u* und erhitzt *T*. Die Reaction geht in einigen Augenblicken vor sich. Das gebildete Stickstoffoxydgas wird durch den Kohlensäurestrom in die Glocke *B* mit fortgerissen. Ist die Reaction beendet, so wartet man, bevor man die Glocke entfernt, bis die Kohlensäure die letzten Spuren von Stickstoffoxydgas in dieselbe geführt hat, worauf man durch Schütteln der alkalischen Lösung die vollständige Absorption der Kohlensäure beschleunigt. Zur alkalischen Flüssigkeit

wählt man aber jetzt nicht mehr Kalkmilch, da diese die Kohlensäure zu langsam absorbiren würde, sondern concentrirte, heisse Kalilauge. Man fährt nun mit der Bestimmung fort, wie bereits angegeben wurde; es ist jedoch vortheilhaft, bevor man die Spitze von *B* abbricht, die kleine Menge des gesammelten Stickstoffoxydgases mit 15 bis 20 C.-C. Wasserstoff, der frei von Sauerstoff ist, zu verdünnen. Ich stütze mich hierbei auf folgende zwei Versuche:

I. 1,72 C.-C. einer Lösung von salpetersaurem Kali, welche pro Liter 3 Grammen, also 5,16 Milligrm. Salpeter enthielt:

gefundene Säure	2,62	Milligrm.	Fehler 0,13 Milligrm.
berechnete „	2,75	„	

II. 0,62 C.-C. derselben Lösung, enthaltend 1,86 Mgrm. Salpeter:

gefundene Säure	0,89	Milligrm.	Fehler 0,1 Milligrm.
berechnete „	0,99	„	

Das angewendete Sacharat muss natürlich sehr verdünnt sein.

Ich halte die Röhre *T'* für unerlässlich; bei einigen Versuchen, in welchen ich sie wegliess, enthielt die Kohlensäure immer Spuren von Sauerstoff, und der begangene Fehler schwankte zwischen 0,2 und 0,4 Milligrm.

Die Röhre *t* ist an *T* angeschmolzen, weil ein Kork durch die kochende Salzsäure angegriffen werden würde und Spuren von eingeschlossener Luft abgeben könnte.

Diese Methode der Salpetersäurebestimmung kann, wenn man diese Details liest, wohl subtil und langwierig erscheinen; allein die ganze Operation lässt sich in einer Stunde ausführen, vorausgesetzt, dass der Apparat vorher in Stand gesetzt ist; übrigens ist auch dies bald geschehen. Mit den beschriebenen Manipulationen muss man sich ohne Zweifel erst vertraut machen, allein der Vortheil, den die Methode bietet, ist der Mühe werth.

Zweiter Theil.

Ich will jetzt nachweisen, dass die im ersten Theile meiner Abhandlung beschriebene Methode zur Bestimmung der Salpetersäure auch bei Gegenwart organischer Substanzen anwendbar ist.

Zuvor ist jedoch zu untersuchen, welchen Einfluss organische Substanzen auf die Hauptreactionen in diesem Verfahren ausüben können.

Betrachten wir eine Lösung, welche ein salpetersaures Salz, Eisenchlorür, einen Ueberschuss mässig concentrirter Salzsäure und organische Substanzen enthält; die Flüssigkeit sei zum Sieden erhitzt.

Das Eisenchlorür strebt, die Salpetersäure in einer sehr reinen Weise zu zersetzen, indem Stickstoffoxydgas und Sauerstoff frei werden, welcher letztere sogleich das Eisenchlorür in eine höhere Chlorverbindung verwandelt. Allein viele organische Substanzen reagiren gleichfalls auf Salpetersäure und bilden nicht allein Stickstoffoxydgas, sondern auch theils salpetrigsaure Dämpfe, die durch Alkali absorbirt werden, theils Stickstoffoxydul oder Stickstoff, welche sich durch einfache Berührung mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht in Salpetersäure verwandeln. Wenn sich nun in unserer Flüssigkeit organische Substanzen auf diese Weise verhalten, wenn das Eisenchlorür anstatt allein die Reaction zu bedingen, einen Theil der Salpetersäure der Einwirkung der organischen Substanzen überlässt, so ist eine solche Bestimmung mit einem Fehler behaftet.

Noch kann man annehmen, dass die organischen Substanzen die Salpetersäure zersetzen, um sich mit salpetrigsauren Dämpfen zu verbinden; doch scheint diese Hypothese etwas kühn, wenn man bedenkt, dass diese Reaction nur mit einer concentrirten Säure vor sich geht.

Noch wäre denkbar, dass sich eine stickstoffhaltige Substanz auf Kosten der Salpetersäure oxydirte und aus ihrem eignen Stickstoff Stickstoffoxydgas bilde, woraus eine neue Fehlerquelle entspringen würde. Doch ist dies kaum anzunehmen, da es viel wahrscheinlicher ist, dass

der Stickstoff der Substanz dem Sauerstoffe, dem Kohlenstoffe und Wasserstoffe überlassen wird.

Gegen solche Einwendungen wird man erwiedern, dass die Salpetersäure in der reagirenden Flüssigkeit überaus verdünnt und daher ohne Einfluss auf die organischen Substanzen ist. Allein es ist zu bedenken, dass diese Säure nicht in dem Grade geschwächt ist, in welchem sie verdünnt ist, denn sie ist nicht mit Wasser sondern mit Salzsäure vermischt, und diese letztere muss dieselbe Concentration bewirken, die man beobachtet, wenn man gewöhnliche Schwefelsäure zu Salpetersäure setzt. Ueberdies muss die Salzsäure mit der Salpetersäure Königswasser bilden, welches zwar sehr schwach, aber doch mehr als einfach mit Wasser verdünnte Salpetersäure geeignet sein muss, auf organische Substanzen zu reagiren.

Man sieht hieraus, dass ich es nicht bei diesen theoretischen Beobachtungen bewenden lassen konnte, sondern zu Versuchen meine Zuflucht nehmen musste.

Der Plan, nach welchem diese Versuche auszuführen waren, war vorgezeichnet. Man musste die Bestimmung mit bekannten Mengen salpetersaurer Salze vornehmen, die mit verschiedenen organischen Substanzen, besonders mit solchen, die sich in den Pflanzen vorzüglich finden, verunreinigt waren.

Ich wendete zuerst verschiedene stickstoffhaltige Substanzen an, dann einige Säuren, endlich neutrale Stoffe, Zucker, Gummi. Das verwendete Eisen habe ich zu meinem Nachtheile, wie sich später ergeben wird, nicht gewogen, doch betrug die Menge desselben nie über 1 Grm.

I. 100 Milligrm. salpetersaures Kali, 500 Milligrm. Harnstoff:

gefundene Salpeters.	53,15	Mgrm.	Fehler 0,25 Mgrm.
berechnete „	53,40	„	

II. 100 Mgrm. salpeters. Kali und Amandin (Amygdalin?) (diese Substanz wurde in Salzsäure gelöst in den Ballon *A* gebracht):

gefundene Salpeters.	53,4	Mgrm.	Fehler 0,0 Mgrm.
berechnete „	53,4	„	

III. 100 Mgrm. salpeters. Kali und Gluten (in salzsaurer Lösung in den Ballon *A* gebracht):

gefundene Salpeters. 53,08 Mgrm.
berechnete „ 53,40 „ } Fehler 0,32 Mgrm.

IV. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Asparagin:

gefundene Salpeters. 78,8 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ } Fehler 1,3 Mgrm.

V. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. fein gepulvertes Indigblau:

gefundene Salpeters. 78,0 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ } Fehler 2,1 Mgrm.

VI. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Leim (da die Gegenwart dieser Substanz die Lösung zähe machte, wurde ein Tropfen Oel hinzugefügt, um während des Kochens die Bildung von Schaum zu verhindern):

gefundene Salpeters. 77,0 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ } Fehler 3,1 Mgrm.

VII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 300 Mgrm. Weinsäure, 300 Mgrm. Citronsäure, 300 Mgrm. zweifach-äpfelsaures Ammoniak. gesättigt mit Kali:

gefundene Salpeters. 78,6 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ } Fehler 1,5 Mgrm.

VIII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 300 Mgrm. Gerbsäure, gesättigt mit Kali (unter Zusatz eines Tropfens Oel):

gefundene Salpeters. 78,1 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ } Fehler 2,0 Mgrm.

IX. 100 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Benzoësäure, 400 Mgrm. Salicylsäure, die neutralisirt waren:

gefundene Salpeters. 54,6 Mgrm.
berechnete „ 53,4 „ } Fehler 1,2 Mgrm.

X. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Ulminsäure von Braconnot, mit Kali gesättigt:

gefundene Salpeters. 78,0 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ } Fehler 2,1 Mgrm.

XI. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Rohrzucker:

gefundene Salpeters. 76,6 Mgrm.
berechnete „ 80,1 „ } Fehler 3,5 Mgrm.

XII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Mannit:

gefundene Salpeters.	78,0	Mgrm.	}	Fehler 2,1 Mgrm.
berechnete „	80,1	„		

XIII. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. Stärke (das Eisenchlorür war in dem Ballon *A* dargestellt und erhitzt; der Salpeter und die Stärke wurden durch Absorption in denselben gebracht):

gefundene Salpeters.	77,2	Mgrm.	}	Fehler 2,9 Mgrm.
berechnete „	80,1	„		

XIV. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 500 Mgrm. *Gummi arabicum:*

gefundene Salpeters.	78,5	Mgrm.	}	Fehler 1,6 Mgrm.
berechnete „	80,1	„		

XV. 150 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Colophonium:

gefundene Salpeters.	78,7	Mgrm.	}	Fehler 1,4 Mgrm.
berechnete „	80,1	„		

XVI. 100 Mgrm. salpeters. Kali und 400 Mgrm. Ricinusöl:

gefundene Salpeters.	51,9	Mgrm.	}	Fehler 1,5 Mgrm.
berechnete „	53,4	„		

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, dass die organischen Substanzen, abgesehen von einigen, die keine Einwirkung auf die Salpetersäure üben, einen Fehler veranlassen, welcher jedoch zu gering ist, als dass die Methode für weniger genau gehalten werden könnte:

Noch will ich zeigen, dass man im Allgemeinen die Grösse des Fehlers vermeiden kann.

Ich sagte am Anfang dieser Abhandlung, dass man nicht viele organische Substanzen vollständig aus ihren Lösungen abscheiden könne; doch gelingt dies theilweise, und das ist hier oft von Vortheil.

Wenn die organischen Substanzen dem Eisenchlorür einen kleinen Theil der Salpetersäure entziehen, so müssen die relativen Mengen beider einen Einfluss auf die Reaction geltend machen. Je mehr organische Substanzen vorhanden sind, um so grösser wird der Fehler sein, und je mehr Eisen man anwendet, um so weniger wird die Wirkung der organischen Substanzen bemerkbar sein.

Fast ist es überflüssig, diese Behauptung durch den Versuch zu beweisen; allein ich habe gleiche Gewichtsmengen Salpetersäure bei Gegenwart derselben organischen Substanz bestimmt, indem ich die Mengen der letzteren wie die des Eisens variiren liess, und um die corrigirende Wirkung eines Ueberschusses von Eisen besser nachweisen zu können, wählte ich diejenige organische Substanz, deren Gegenwart den grössten Fehler herbeizuführen schien, nämlich den Rohrzucker.

I. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 500 Mgrm. Eisen:

gefundene Salpeters.	73,5	Mgrm.	Fehler 4,8 Mgrm.
berechnete „	80,1	„	

II. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 1 Grm. Eisen:

gefundene Salpeters.	76,7	Mgrm.	Fehler 3,4 Mgrm.
berechnete „	80,1	„	

III. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 4 Grm. Eisen:

gefundene Salpeters.	78,0	Mgrm.	Fehler 2,1 Mgrm.
berechnete „	80,1	„	

Also durch hinreichende Vermehrung des Eisens (eine solche ist, wie wir sahen, ohne Nachtheil) gelangt man selbst in sehr ungünstigen Fällen zu sehr genauen Resultaten; dabei sind die relativen Mengen der Salpetersäure und des Zuckers ohne Einfluss, d. h. der Fehler vergrössert sich nicht, wenn man sehr kleine Mengen Säure bei Gegenwart eines verhältnissmässig sehr grossen Ueberschusses an Zucker bestimmt.

IV. 20 Mgrm. salpeters. Kali, 500 Mgrm. Zucker, 4 Grm. Eisen:

gefundene Salpeters.	9,7	Mgrm.	Fehler 1,0 Mgrm.
berechnete „	10,7	„	

Vermindert man dagegen die Menge des Eisens, während man die des Zuckers vermehrt, so wird der Fehler beträchtlicher.

V. 150 Mgrm. salpeters. Kali, 1 Grm. Zucker, 500 Mgrm. Eisen:

gefundene Salpeters. 71,6 Mgrm. }
berechnete „ 80,1 „ } Fehler 8,5 Mgrm.

Es wird demnach immer vortheilhaft sein, die organischen Substanzen möglichst zu entfernen und einen grossen Ueberschuss an Eisen anzuwenden.

In Folgendem fasse ich das Gefundene kurz zusammen:

Im Allgemeinen hindern die organischen Substanzen nicht, bei Bestimmung der Salpetersäure ein hinreichend annäherndes Resultat zu erhalten.

Sind dieselben in grosser Menge zugegen, und sind sie von der Art, dass sie einen erheblichen Fehler veranlassen können, so ist es gut, sie möglichst zu entfernen.

Ist eine Abscheidung der organischen Stoffe nicht möglich, während dieselben doch im Stande sind, einen Theil der Salpetersäure zu zersetzen, so kann man wenigstens ihre Wirkung durch einen hinreichenden Ueberschuss an Eisenchlorür vermindern.

Jedenfalls ist es vortheilhaft, viel mehr Eisen anzuwenden, als der Theorie nach nöthig wäre, um die Salpetersäure in Stickstoffoxydgas umzuwandeln.

Um vollkommen sicher zu sein, muss man ein Mittel kennen, durch welches die Resultate meiner analytischen Methode controlirt werden können:

Ich habe auf folgende Beobachtung eine Controle basirt:

Bezeichne A eine bei Gegenwart organischer Substanzen zu bestimmende Menge Salpetersäure; jene mögen bei der Bestimmung einen gewissen Fehler, z. B. $^1/_{50}$ A verursachen. Hätten wir vor der Bestimmung zu A eine Menge B von Salpetersäure gesetzt, so würden die organischen Substanzen auch auf B reagirt haben, und der Fehler würde grösser sein als $^1/_{50}$ A; ich will nicht sagen, dass dieser der Säuremenge proportional, also $= {}^1/_{50} A + {}^1/_{50} B$ sei, sondern nur, dass er grösser sei.

Man theile die Lösung des salpetersauren Salzes in zwei gleiche Theile; der eine diene zur Bestimmung, zu dem andern setze man ein bekanntes Gewicht von Salpeter, und führe gleichfalls eine Bestimmung aus. Wenn die organischen Substanzen ohne Einfluss sind, so wird man

bei der zweiten Bestimmung einen Ueberschuss an Säure finden, der demjenigem genau gleich ist, welchen man in den zweiten Theil der Lösung gebracht hat; ist der Ueberschuss geringer, so beweist die Differenz, dass die organischen Substanzen einen Fehler veranlassen und giebt zugleich ein Maass, letzteren annäherungsweise zu bestimmen. Natürlich müssen beide Versuche unter Umständen ausgeführt werden, welche eine Vergleichung möglich machen.

Der grösseren Klarheit wegen ist im Vorausgehenden angenommen, dass die Operationen bei der Analyse keinen Fehler herbeiführen. Dies ist nun nicht der Fall, daher ist die durch den Controlversuch gefundene Differenz nur eine Complication des durch die organischen Substanzen veranlassten Fehlers und desjenigen Fehlers, mit welchem die Analyse behaftet ist. Eine Controle von absoluter Genauigkeit kann man jedoch nicht verlangen.

Dritter Theil.

Die einfachste Art, die Salpetersäure in dem Tabak zu bestimmen, würde darin bestehen, dass man eine gewisse Menge, z. B. 10 Grm. gepulverte Blätter, in den Ballon A brächte, Wasser hinzufügte und mit dem Gemisch nach der angegebenen Methode verführe. Doch spricht hiergegen die Anwesenheit der organischen Substanzen.

Die Tabakblätter geben durchschnittlich 20 p. C. Asche; demnach enthalten 10 Grm. etwa 8 Grm. organische Bestandtheile. Jede der Substanzen, welche diese 8 Grm. bilden, kann während der Hauptreaction eine kleine Menge Salpetersäure consumiren, daher kann die Summe aller partiellen Fehler, wenn auch der einzelne zu vernachlässigen wäre, doch von Bedeutung werden. Nun wird zwar der Einfluss der organischen Substanzen durch einen Ueberschuss von Eisen vermindert, allein bei Gegenwart von 8 Grm. organischer Bestandtheile würde man 20 bis 30 Grm. Eisen zufügen müssen, während vielleicht nur einige Milligramme Salpetersäure zu bestimmen sind. Die Genauigkeit der Bestimmung würde demnach durch die angeführten Beispiele nicht mehr verbürgt werden.

Man wird daher besser zunächst den grössten Theil der organischen Substanzen zu entfernen suchen; dies gelingt auf verschiedene Weisen. Die folgende scheint mir ihrer Einfachheit wegen die beste.

Der bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Tabak wird äusserst fein gepulvert; man wägt 10 Grm. davon ab, befeuchtet dieselben mit 15 bis 20 Grm. Wasser, mengt den Tabak nach einer kurzen Digestion, z. B. mit gebröckeltem Sandstein, grobem Sand, gestossenem Glas etc. und bringt das Ganze in einen Verdrängungsapparat, um den Tabak vollständig auszuziehen. Die Gegenwart der fremdartigen Bestandtheile bewirkt, dass das Lösungsmittel den Tabak leichter durchdringt; allein würde er sich zusammensetzen, und in Folge seiner feinen Zertheilung das Abfliessen der Flüssigkeit sehr verzögern. Man fügt noch eine Quantität Alkohol hinzu, so dass der Ballon des Apparats, der 200 Cubikcentim. fasst, zur Hälfte gefüllt ist; dann lässt man den Tabak ungefähr 6 Stunden ausziehen. Die Anwendung einer Spirituslampe gestattet das Kochen zu reguliren, so dass die Operation allein vor sich geht und man nur dann und wann nachzusehen braucht.

Die Salpetersäure kann im Tabak an Kali, Kalk, Magnesia, Ammoniak und Nikotin gebunden sein; alle diese Salze sind in Alkohol löslich, das salpetersaure Kali löst sich jedoch nur schwer; es ist daher, um den Tabak sicher vollständig auszuziehen, vortheilhaft, etwas Wasser in den Ballon zu giessen; der Alkohol, welcher destillirt, ist dann weniger concentirt und zur Lösung des salpetersauren Kalis geeigneter.

Noch ist es gut, die Flüssigkeit schwach alkalisch zu machen. Die meisten Tabake enthalten einen Ueberschuss von Aepfelsäure und Citronensäure. Der Alkohol nimmt dieselben auf und sie befinden sich in dem Ballon in Berührung mit den salpetersauren Salzen. Es ist nun wohl nicht unmöglich, dass die organische Säure einen Theil der Salpetersäure frei macht, und dass letztere in einer kochenden alkoholischen Lösung zersetzt wird. Die zweite Annahme ist nicht unwahrscheinlich, und die erstere kann man nach folgendem Versuche nicht verwerfen:

Man löse reine Oxalsäure in Aether und bringe zur Lösung gepulverten Salpeter, filtrire und verdampfe den Aether. Einige Tropfen Wasser, welche zurückbleiben, enthalten Salpetersäure, wie die einfache Reaction mit Schwefelsäure und Eisenvitriol beweist. Wiederholt man den Versuch mit Aether, welcher frei von Oxalsäure ist, so findet man in dem beim Verdampfen bleibenden Rückstand keine Spur Salpetersäure; diejenige, welche man in dem ersten Versuche fand, war offenbar durch die organische Säure frei gemacht worden.

Ausserdem ist bekannt, dass kräftige flüchtige Mineralsäuren durch organische Säuren aus ihren Salzen ausgetrieben werden können.

Ist der Tabak erschöpft, so verdampft man die Flüssigkeit in einer Schale; indem der Alkohol entweicht, setzen sich die Harze, Wachse und Fette ab. Man engt den Auszug bis auf ein Volumen von 1 bis 2 Cubikcentim. ein und bringt ihn in ein Fussglas. Es ist unnütz zu filtriren, denn die ausgeschiedenen Substanzen haften an der Schale; man wäscht sie zwei bis drei Male mit einigen Tropfen Wasser aus, so dass der ganze Auszug mit Einschluss der Waschwässer 4 bis 5 Cubikcentimeter beträgt. Man bringt ihn ohne weitere Behandlung durch Absorption aus dem Glase in den Ballon *A*, nachdem das Eisenchlorür in demselben bereitet und gekocht worden ist.

Soll die Analyse richtig werden, so müssen natürlich alle salpetersauren Salze durch den Alkohol aus dem Tabak ausgezogen und die organischen Substanzen müssen hinlänglich entfernt sein.

Die erste Bedingung wird erfüllt, wenn der Tabak sehr fein gepulvert war. Man behandelt denselben mit Wasser, kocht, filtrirt, verdampft; nimmt den Rückstand mit wenig Alkohol auf, filtrirt und verdampft aufs Neue. Der abermalige Auszug kann auf ein sehr geringes Volumen eingeengt werden, weil er aus einem schon mit Alkohol behandelten Tabak hervorgegangen ist. Sucht man in demselben Salpetersäure, wie wenn es sich um eine Bestimmung handelte, so erhält man nur Spuren von Stickstoffoxyd.

Die zweite Bedingung ist gleichfalls erfüllt. Der Auszug ist frei von aller Holzfaser und frei vom grössten Theil der eiweissartigen und der braunen Substanzen, welche aus der Veränderung derselben hervorgehen; ausserdem sind fast alle Salze mit organischer Säure abgeschieden, die äpfelsauren, citronsauren, oxalsauren, pectinsauren, ulminsauren Kalk- oder Kalisalze, ferner die Harze, Wachse und Fette. Auch Stärke und Pflanzenschleim würden durch den Alkohol entfernt worden sein, wenn der Tabak deren enthielte. Man findet im Auszug alles Nikotin und Ammoniak, kleine Mengen von braunen Substanzen und Harzen, die durch das Nikotinsalz gelöst wurden; ferner Salzsäure, Salpetersäure, Essig-, Aepfel- und Citronsäure. Das Nikotin ist der vorwaltende Bestandtheil im Auszug, und dieser ist hinlänglich von organischen Substanzen befreit, um zur Salpetersäurebestimmung zu dienen.

Folgendes habe ich bei Ausführung des am Ende des zweiten Theils dieser Arbeit beschriebenen Controlversuchs gefunden:

I. Ein Auszug von 20 Grm. Tabak (*Lot*) wurde in zwei gleiche Theile getheilt.

Der Theil No. 1. gab:

Salpetersäure: 48 Milligrm.

2 Grm. Eisen wurden angewendet.

Der Theil No. 2. wurde mit 150 Mgrm. salpetersaurem Kali versetzt und gab:

Salpetersäure: 129 Mgrm.

Es wurden ebenfalls 2 Grm. Eisen angewendet.

Die Differenz zwischen beiden Resultaten betrug 81 Mgrm.; 80,1 Mgrm. Säure waren dem Theil No. 2. zugesetzt worden.

II. Ein Auszug von 20 Grm. Tabak (*Ille-et-Vilaine*) wurde in zwei gleiche Theile getheilt.

Der Theil No. 1 gab:

Salpetersäure: 37,3 Mgrm.

2 Grm. Eisen wurden angewendet.

Der Theil No. 2. wurde mit 100 Mgrm. salpetersaurem Kali versetzt und gab:

Salpetersäure: 91,3 Mgrm.

Es wurden ebenfalls 2 Grm. Eisen angewendet.

Die Differenz zwischen beiden Resultaten beträgt 54 Mgrm.; 53,4 Mgrm. Säure waren dem Theile No. 2. zugesetzt worden.

Wenn die in diesen Auszügen enthaltenen organischen Substanzen einen wesentlichen Fehler veranlasst hätten, so würden die Differenzen zwischen den Resultaten der Theile No. 1. und No. 2. beträchtlich geringer gewesen sein, als die Mengen der zu den Theilen No. 2. zugesetzten Säure. Jene sind aber im Gegentheil wenig grösser, was ganz natürlich ist, sobald die organischen Substanzen keinen merklichen Fehler herbeiführen, denn dann tritt der Fehler, mit welchem das Verfahren behaftet ist, hervor, und bekanntlich ist bei gleichen Volumen der reagirenden Flüssigkeit der Verlust an Säure um so grösser, je geringer die Menge der vorhandenen Säure ist. Demnach muss der Verlust, welcher bei den mit den Theilen No. 1. ausgeführten Bestimmungen eintrat, grösser sein als derjenige, welchen man bei den Theilen No. 2. erleidet.

Ich habe die Resultate, welche der Tabak liefert, ausführlicher angegeben, weil die meisten Vegetabilien bei einer gleichen Behandlung Auszüge geben, die wenig organische Substanzen enthalten, so dass der hier betrachtete Fall als ein allgemeiner angesehen werden kann.

Leider habe ich bei der Bestimmung des Gehaltes sehr vieler Tabaksorten an Salpetersäure nicht den eben angegebenen Weg eingeschlagen, obgleich er zu den genauesten Resultaten führt. Ich muss gestehen, dass ich bei den ersten Versuchen, die mir zeigen sollten, ob die organischen Substanzen bei meiner Methode einen Fehler veranlassten, diejenigen Substanzen angewendet habe, welche die Resultate am wenigsten ändern, und indem ich zu schnell von den angewendeten auf alle organische Substanzen schloss, hielt ich die Ausnahme für die Regel; ich nahm an, dass die organischen Substanzen keinen merklichen Einfluss auf die Genauigkeit der Methode ausübten, und behandelte zur Bestimmung des Salpetersäuregehaltes sehr vieler Tabaksorten nicht einen Extract, sondern die fein gepulverten Blätter selbst. Als ich meinen Irrthum

erkannte, habe ich den ganzen zweiten Theil dieser Arbeit wiederholt, der demnach um so mehr Vertrauen verdient. Ich habe es nicht für rathsam gehalten, auch meine Tabakanalysen zu widerholen, und zwar hatte ich folgende Gründe:

Ich fand durch Analysen, die zur Vergleichung vorgenommen wurden, dass, wenn unmittelbar mit den Blättern operirt worden war, der Fehler, den der Ueberschuss an organischen Substanzen herbeigeführt hatte, nie das Zehntel der wirklich vorhandenen Salpetersäure überstieg. Ein solcher Fehler stört, wenngleich er beträchtlich ist, die aus meinen Analysen abgeleiteten Schlüsse nicht. Ich habe nachgewiesen, dass der Salpetersäuregehalt in verschiedenen Proben derselben Tabaksorte, die auf gleiche Weise in benachbarten Orten bereitet waren, schwankt, dass also die Natur des Bodens einen bedeutenden Einfluss auf den Gehalt der Tabaksorten an salpetersauren Salzen ausübt. Es ist jedoch von wenig Interesse, die Salpetersäure mit äusserster Genauigkeit zu bestimmen, so lange nicht Analysen der Bodenarten, in denen die Tabake gewachsen, ausgeführt worden sind.

In folgender Tabelle sind die Resultate meiner Analysen angegeben, und zwar sind die Procente auf den in Gay-Lussac's Wasserbad getrockneten Tabak bezogen.

Unter ausgeripptem Blatt verstehe ich das Tabakblatt, dem die Hauptrippe, nicht aber die seitwärts gehenden Nerven genommen sind.

Französische Tabake.

		Salpetersäure.
Nord	Ausgeripptes Blatt	1,49 p. C.
	Rippe	5,00
Pas de Calais	Ausger. Bl.	1,74
	Rippe	5,99
Elsass	Ausger. Bl.	0,23
	Rippe	0,46
Ille-et-Vilaine	Ausger. Bl.	0,48
	Rippe	2,10
Lot	Ausger. Bl.	0,60
	Rippe	2,08

		Salpetersäure.
Lot-et-Garonne	Ausgeripptes Blatt	0,90 p. C.
	Rippe	1,98

Tabake von Algier.

Algier. Colon. (Provinz Algier).	Ausger. Bl.	0,74
	Rippe	6,10
Algier. Arab. (Provinz Algier).	Ausger. Bl.	0,14
	Rippe	1,04

Europäische Tabake.

Holland	Ausger. Bl.	2,00
	Rippe	5,12
Ungarn (Szegedin)	Ausger. Bl.	0,39
	Rippe	3,11
Ungarn (Debreczin)	Ausger. Bl.	0,02
	Rippe	0,43
Mazedonien	Ausger. Bl.	0,02
	Rippe	0,25

Tabake.

Maryland	Ausger. Bl.	0,09
	Rippe	0,74
Kentucky	Ausger. Bl.	0,97
	Rippe	5,67
Havana	Ausger. Bl.	0,14
	Rippe	0,72
Brasilien	Ausger. Bl.	0,08
	Rippe	1,80
Paraguay	Ausger. Bl.	1,80
	Rippe	4,70
Java	Ausger. Bl.	0,02
	Rippe	0,15

Es überrascht, dass der Gehalt der Rippen an Salpetersäure den der Blätter oft so bedeutend übersteigt. Einige Rippen enthalten gegen 6 p. C. Salpetersäure, dem entsprechen 11 p. C. Salpeter. Nähert man einem Häufchen von Pulver dieser Rippen ein angezündetes Streichhölzchen, so schreitet die Verbrennung freiwillig nach und nach vorwärts, und man beobachtet das rasche Abbrennen, welches den stark salpeterisirten Substanzen eigenthümlich ist.

Ausserdem sieht man, wie schwankend der Salpetersäuregehalt der verschiedenen Tabaksorten ist; die äussersten Grenzen sind für die ausgerippten Blätter 0,02 und 2,00 p. C.; für die Rippen 0,15 und 6,10 p. C. Zwischen dem Salpetersäuregehalt und den physikalischen oder chemischen Eigenschaften des Tabaks habe ich keine Beziehung nachweisen können; auch besteht kein Verhältniss zwischen der Menge der salpetersauren Salze und der Verbrennbarkeit des Tabaks. Der Kentucky-Tabak brennt ziemlich schlecht und ist reich an salpetersauren Salzen. Die Tabake von Java, Brasilien und Maryland brennen gut und sind arm an Nitraten; der ungarische Tabak enthält deren nicht viel und brennt ausgezeichnet.

Sehr interessant würde ein Vergleich der Tabake und der Bodenarten, auf denen sie gebaut wurden, hinsichtlich ihres Gehaltes an Nitraten sein.

Die ungleiche Vertheilung der salpetersauren Salze tritt nicht nur hervor, wenn man die Rippen mit den Blättern vergleicht, sondern auch, wenn man die verschiedenen Theile einer Rippe oder eines ausgerippten Blattes unter sich vergleicht.

Für einige schöne Blätter des *Lot*-Tabaks habe ich die in den verschiedenen Theilen der Rippen, Blätter und Nerven enthaltenen Mengen Salpetersäure bestimmt.

Die Rippen, welche ungefähr wie Fig. 4. zeigt in drei Partien getheilt waren, gaben folgende Resultate:

Partien No. 1.	2,50	p. C.	Salpetersäure.
„ „ 2.	3,30	„	
„ „ 3.	1,35	„	

Die Salpetersäure vermindert sich also da, wo das Blatt dünner wird. Dass die Partien No. 1. einen geringern Gehalt an Salpetersäure als die Partien No. 2. haben, rührt daher, dass sie ausser einem Theile der Rippe das Gewebe (*caboche*) enthalten, welches die Rippe mit dem Stiel verbindet.

Die Blätter wurden in zwei Partien getheilt, wie ebenfalls aus Fig. 4. zu ersehen ist; sie gaben folgende Resultate:

Partie No. 1.	0,43 p. C.	Salpetersäure.
„ „ 2.	0,24 „	

Der Gehalt an Salpetersäure scheint also in den von der Rippe entfernteren Theilen des Blattes abzunehmen.

Die Seitennerven besitzen dieselbe physikalische Beschaffenheit als die Hauptrippe; man sollte also annehmen, dass sie ebenfalls reicher an Salpetersäure wären, als das eigentliche Blatt, doch beweist der Versuch das Gegentheil.

Nerven	0,44	Salpetersäure.
Blätter, frei von Rippen und Nerven	0,38	

Noch habe ich untersucht, ob der Hauptsitz der Nitrate in einer Rippe sich in dem Gefässbündel, oder in dem Gewebe, das dieses umgiebt, befindet. Beide enthielten fast gleich viel.

Gefässe	2,67	Salpetersäure.
Umliegendes Gewebe	3,00	

Bekanntlich hat der zur Schnupftabakfabrikation bestimmte Tabak zwei Gährungen zu bestehen, die eine in Masse, die andere in Behältern; beide zusammen dauern ungefähr 18 Monate. Während derselben bleibt der Gehalt an Salpetersäure unverändert. Dies ist um so merkwürdiger, da sich bei der fauligen Gährung die salpetersauren Salze sehr schnell zersetzen. Ich hoffe hierüber später noch einige Beobachtungen mittheilen zu können.

Die verschiedenen Mengen Säure, die ich in Tabaken, bei welchen die Gährung verschieden weit vorgeschritten war, gefunden habe, sind folgende:

Tabak in Massen (Mittel aus verschiedenen Proben ders. Masse)	0,74 p. C. im getrockn. T.
Erstes Einbringen in die Behälter	0,73
Erste Umfüllung	0,70
Zweite „	0,72
Dritte „	0,72

Diese Zahlen beweisen hinlänglich, dass die salpetersauren Salze während der Gährung des Tabaks der Zersetzung widerstehen.

XXXVI.
Chemische Zusammensetzung des Algerits und Apatits.

1. *Algerit.*

In dem *Journ. of the Boston natur. history Society VI,* 118 beschreibt T. S. Hunt unter dem Namen Algerit ein neues Mineral, dessen Analyse er und später auch Crossley (Sillim. 2. Ser. X, 77) gemacht haben. Dana (Sillim. 2. Ser. XV, 440) war erstaunt über das veränderte Aussehen des von ihm untersuchten Exemplars und fand im Aeussern der quadratischen Prismen die grösste Aehnlichkeit mit Skapolith. Whitney (Sillim. Amer. Journ. 2. Ser. XVII. No. 50, p. 206) glaubt durch die Analyse eines ihm von Herrn Alger gelieferten Materials Dana's Ansicht erwiesen zu haben, dass es ein in Zersetzung begriffener Skapolith (Wernerit) sei. Die Analysen von Hunt und Crossley, so wie die von Whitney beweisen dies auch durch ihre grossen Abweichungen.

Die Resultate der Untersuchung Whitney's sind folgende:

Vor dem Löthrohr schwärzt sich das Mineral ein wenig, schmilzt bald, bläht sich ansehnlich auf, giebt ein farbloses Glas und leuchtet lebhaft.

Ein ausgesuchtes, möglichst wenig verändertes Stück verlor beim Glühen 6,2 p. C. Wasser, ein anderes, anscheinend mehr verändertes, 6,68 p. C. An Chlorwasserstoffsäure gab das Mineral bei langer Digestion nur ein wenig Kalk ab (wahrscheinlich von beigemengtem kohlensauren Kalk). Der grössere Theil des Minerals wurde beim Glühen hellroth, der andere blieb ungeändert, unter dem Mikroskop waren weisse Schuppen (augenscheinlich Glimmer) sichtbar.

Die Resultate der Analyse, zu welcher jedoch nur eine geringe Menge Materials verwendet werden konnte, sind folgende:

$\dddot{\text{Si}}$	52,09
$\dddot{\text{Al}}$ u. $\dddot{\text{Fe}}$	18,63
Phosphors. Kalk	8,22
$\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{C}}$	4,41
$\dot{\text{H}}$	6,68
Verlust, Kali u. Natron?	9,97

Alle verschiedenen Proben, die geprüft wurden, enthielten phosphorsauren Kalk. Die von Brewer und Garrett untersuchte Substanz (Dana Mineral. 3. edit., p. 680) scheint ebenfalls ein veränderter Skapolith zu sein.

2. *Apatit.*

Als Beitrag zur Entscheidung über den Chlor- und Fluorgehalt des Apatits mit Bezug auf die Formel G. Rose's hat Whitney ein Exemplar untersucht, welches von einem grossen grünlich-gelben Krystall abgebrochen und an den Ecken durchscheinend war. Von den beiden Analysen wurde in der einen die Phosphorsäure mittelst Quecksilber, in der andern der Kalk mittelst Schwefelsäure und Alkohol ausgeschieden. Das Resultat war:

	I.	II.
Unlösliches	0,29	0,25
$\dot{\text{Ca}}$	53,50	53,37
$\overset{\therefore\cdot}{\text{P}}$	43,28	43,17
Cl	—	1,02
F	Spur	Spur
Berechnet aus:		
$\dot{\text{Ca}}_3\overset{\therefore\cdot}{\text{P}}$	93,77	93,54
CaCl	1,59	1,59
CaF	3,04	3,02

Die Analysen stimmen zwar gut unter einander überein, geben aber doch einen zu geringen Gehalt an Chlor- und Fluorcalcium, denn nach der Berechnung (Ca = 250, Cl = 443,3, P = 400, F = 235,4) sollte enthalten:

der Chlorapatit		der Fluorapatit	
$\dot{\text{Ca}}_3\overset{\therefore\cdot}{\text{P}}$	89,41		92,34
CaCl	10,59	CaF	7,66

XXXVII.
Ueber die Einwirkung des Kochsalzes bei der Bildung der Mineralien.

Von

J. G. Forchhammer.

(Pogg. Ann. XCI, p. 568.)

Die Beobachtung, dass im Meerwasser, in den Schaalen von Seethieren und in Korallenstücken nicht unbeträchtliche Mengen phosphorsaurer Kalkerde und Fluorcalciums enthalten sind, führte den Verf. zu Versuchen über die Darstellung des Apatits auf nassem Wege. Er löste phosphorsauren Kalk in kohlensaurem Wasser, fügte etwas Chlorcalcium hinzu und liess langsam verdampfen. Da diese Versuche ohne Erfolg waren und überdies das Vorkommen des Apatits in der Natur (in der Lava, im Dolerit und Granit u. s. w.) seine Entstehung auf plutonischem Wege wahrscheinlich macht, so schmolz er phosphorsauren Kalk mit Chlornatrium zusammen und fand in der That in der langsam abgekühlten Masse Höhlungen mit säulenförmigen Krystallen erfüllt, welche letztere die Zusammensetzung des Chlorapatits zeigten, denn sie enthielten in 100 Theilen:

Salzsäure	5,61
Kalk	5,80
Phosphors. Kalk	88,07
Eisenoxyd	Spur

Schmilzt man 1 Theil Kochsalz mit $^1/_4$ Th. weiss gebrannter Knochen zusammen, so erhält man ebenfalls Krystalle, und zwar des Chlor-Fluor-Apatits ($^2/_3$ Chlor, $^1/_3$ Fluor-Apatit).

Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als sechsseitige Prismen mit Zuspitzung und gleichen denen von Capo di Bove ausserordentlich. Ihr spec. Gewicht in Pulverform ist = 3,069 (das des Chlor-Fluor-Apatits 3,166 bis 3,235) und ihre Härte grösser als die des Flussspaths.

Die Leichtlöslichkeit des Apatits in schmelzendem Kochsalz ist ein sehr gutes Mittel, um Phosphorsäure in Stein- und Erdarten zu entdecken. Der Verf. hat Grünsteine aus der scandinavischen Ur- und Uebergangsformation, aus den Geschieben und aus dem Trappgebiet Grönlands, Basalt oder Lava aus Island, Basalt von Steinheim, drei Varietäten Granit und Gneus von Bornholm und zwei Varietäten Glimmerschiefer geprüft, und in allen Phosphorsäure gefunden. Er schmolz die Gesteine mit 50 p. C. Kochsalz und fand, wenn die Masse einigermaassen schmelzbar war, das Kochsalz in Gestalt eines leicht trennbaren Kuchens auf dem Silicat, und in den Höhlungen des Kochsalzkuchens fanden sich dann die Apatitkrystalle. Auch im Ackerboden fand er in einer Tiefe, wo keine Pflanzenwurzel hindringt, Phosphorsäure, und zwar in 1 Pfund eines Mergels (mit 10 p. C. $\dot{Ca}\ddot{C}$) von der Insel Möen 1,527 Gran. In den Schmelzprodukten der Bodenarten mit Kochsalz lässt sich auch deutlich die Anwesenheit des Fluors nachweisen, und er fand dasselbe in einem Thonmergel und gelben Lehm von Möen, einem Mauerstein aus Cyprinenmergel von Flensburg, in Marschthon von der Insel Sylt und in Gartenboden aus der Nähe von Kopenhagen. Humose Boden müssen, wenn Phosphorsäure in ihnen nachgewiesen werden soll, vor dem Schmelzen mit Kochsalz in der Muffel geröstet werden, sonst reducirt sich auf Kosten der organischen Substanz der Phosphor und verbindet sich mit dem Eisen aus dem Eisenoxyd.

Neben dem Apatit findet man auch in dem Kochsalzkuchen glimmerartige Blättchen, vorzugsweise in dem obern Theil des Kuchens. Sie sind dünn und biegsam, bestehen aus Kieselsäure, Thonerde, Oxyden des Eisens, Magnesia, Kali und Fluor, und haben somit alle Merkmale des Glimmers.

Das Vorkommen des Apatits in den scandinavischen Magneteisensteinlagern veranlasste den Verf. zu Versuchen über das Verhalten des Kochsalzes gegen Morasterz, welches ausser den sonst bekannten Bestandtheilen auch Kieselerde, Kalk und Titansäure enthielt. Als er 1 Pfund

Morasterz mit ½ Pfund Kochsalz erhitzte, trennte sich das Kochsalz nicht vom Erz; es entstanden Höhlungen, theils leer, theils mit Kochsalz gefüllt, und in letztern fanden sich nach Auflösen des Kochsalzes Apatitkrystalle, in ersteren kleine Octaëder auf der Wand sitzend. Das Morasterz war schwarz geworden, hart wie Stahl und wirkte auf die Magnetnadel, mit einem Wort Magneteisenstein. Morasterz für sich derselben Hitze ausgesetzt schmolz nicht und verhielt sich anders. Daraus schliesst der Verf., dass das Kochsalz für Umwandlung mechanisch abgesetzter Substanzen in krystallinische von grosser Bedeutung sei, ohne die Entstehung der scandinavischen Magneteisensteinlager auf diese Weise erklären zu wollen.

Da viele Silicate und Aluminate ihre blaue oder violette Färbung einer Beimengung phosphorsauren Eisens verdanken, wie Cyanit, Saphirin, Spinell, Corund, Flussspath und Apatit, so suchte der Verf. aus Erhitzen von $\dot{\mathrm{Na}}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$ mit $\dot{\mathrm{Fe}}\dddot{\mathrm{S}}$ die fragliche Verbindung darzustellen, und da dieses Gemisch unschmelzbar war, fügte er einen Ueberschuss von Kochsalz hinzu. Nach ½ stündiger Weissgluth war die geschmolzene Masse gleichförmig und ungefärbt, die mit der Tiegelwand verschmolzene Partie aber war 2—3 Linien dick violblau gefärbt; auf der Oberfläche fanden sich glimmerartige hochrothe Blättchen. Beim Auflösen in Wasser blieb ein feines krystallinisches Pulver zurück. Wenn aber der Tiegel Risse bekommt oder durch lange andauernde Hitze viel Kochsalz verflüchtigt wird, so findet man in der Kochsalzmasse glimmerartige Krystallblättchen, die aus Phosphorsäure, Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehen und fein zerrieben tief blau aussehen.

Das geschmolzene farblose phosphorsaure Eisenoxydul wird durch Auswaschen mit Wasser höher oxydirt, färbt sich aber nicht blau, wie Vivianit, sondern durchläuft eine Farbenschattirung von Isabellgelb bis Dunkelbraun, ohne dass dabei grünliche oder bläuliche Tinten auftreten. Es scheint demnach, dass phosphorsaures Eisen besonders im Verein mit Thonerde eine Reihe von Farben giebt, die zwischen Dunkelviolett bis rein Blau liegen und dass die

vom phosphorsauren Eisenoxydul gefärbten Mineralien bei späterer Oxydation gelb und roth werden, wie z. B. der Cyanit.

Aus dem angeführten Verhalten des Kochsalzes bei hoher Temperatur zieht der Verf. den Schluss, dass dasselbe bei der Bildung von vulkanischen und plutonischen Gesteinen späterer Zeit eine ähnliche Rolle gespielt haben möge; auch andere Salze, wie Chlorcalcium und kohlensaurer Kalk können auflösend und Krystalle bildend gewirkt haben.

In dem Tiegel, worin das phosphorsaure Eisenoxydul mit Kochsalz geschmolzen war, hatte die Tiegelmasse eine bemerkenswerthe Veränderung erlitten. Der sandige Thon gab nun eine feine Schichtung zu erkennen, die an vielen Stellen schiefrig war, ähnlich den glimmerreichen Gebirgsarten. An diesen Stellen waren langgezogene Poren, häufig mit den krystallinischen Blättchen des phosphorsauren Eisenoxyduls gefüllt. Die Aehnlichkeit dieses Gebildes mit den sogenannten metamorphischen Gesteinen führt den Verf. zu dem Gedanken, dass letztere auf analoge Art entstanden sein können.

XXXVIII.

Ueber Zusammensetzung und Metamorphosen einiger Sedimentärgesteine.

In Bezug auf seine frühere Mittheilung über *Parophit* (s. dies. Journ. LXI, pag. 508) giebt T. S. Hunt (Philos. Magaz. April 1854. Vol. VII. No. 45, p. 233) nachträgliche Notizen, denen wir Nachstehendes entnehmen.

Die grünen Sandsteine der Hudsonflussgruppe (untere silurische Formation), welche bei St. Nicolas, südlich von St. Lorenz, nahe bei Quebeck sich finden, enthalten dünne Lager von grünlichem, bläulichem oder röthlichem Schiefer eingelagert, welche durch eingedrungene Trappgesteine in

eine serpentinähnliche Substanz verwandelt sind, den Parophit. Derselbe wird unter Wasserverlust beim Glühen grau, zersetzt sich nur unvollständig mit Salzsäure. Die vier Analysen, welche theils durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, theils durch Erhitzen mit CaF und $\dot{\text{H}}\dddot{\text{S}}$ angestellt sind, ergaben in 100 Th.:

$\dddot{\text{Si}}$	48,60
$\dddot{\text{Al}}$	27,90
$\dot{\text{Fe}}$	5,67
$\dot{\text{Ca}}$	1,51
$\dot{\text{Mg}}$	2,20
$\dot{\text{K}}$	5,30
$\dot{\text{Na}}$	1,91
$\dot{\text{H}}$	7,40
	100,49

Die übrigen drei Analysen stimmen mit b. c. d. der schon früher (a. a. O.) mitgetheilten genau überein.

Die Gesteine, welche reich an Dysyntribit sind (dies. Journ. LX, 280), einem dem Parophit ähnlichen Mineral, hält der Verf. für veränderte sedimentäre. Bemerkenswerth ist der grosse Gehalt an Alkalien in den Schiefern von St. Nicolas. Auch ein anderer rother Schiefer vom Fluss Etchmin, der zu derselben Formation gehört, enthielt in 100 Theilen:

$\dddot{\text{Si}}$	66,00
$\dddot{\text{Al}}$ u. $\dddot{\text{Fe}}$	24,60
$\dot{\text{K}}$	3,67
$\dot{\text{Na}}$	2,22
$\dot{\text{H}}$	3,00
$\dot{\text{Mg}}\dot{\text{Ca}}$	Spuren

Eine Reihe guter *Dachschiefer* zeigte, wie nachstehende Analysen ausweisen, einen ebenfalls bedeutenden Alkaligehalt. Das Aufschliessen geschah theils mit $\dot{\text{Na}}\ddot{\text{C}}$, theils mit $\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{C}}$ und NH_4Cl nach L. Smith.

	I.	II.	III.	IV.
$\dddot{Si}$	54,80	65,85	60,50	57,00
$\dddot{\bar{Al}}$	23.15	16,65	19,70	20,10
$\dot{Fe}$	9,58	5,31	7,83	10,98
$\dot{Ca}$	1,06	0,59	1,12	1,23
$\dot{Mg}$	2,16	2,95	2,20	3,39
$\dot{K}$	3,37	3,74	3,18	1,73
$\dot{Na}$	2,22	1,31	2,20	1,30
$\dot{H}$	3,90	3,10	3,30	4,40

I. ist von Kingsey (unter silurisch); purpurblau, völlig undurchsichtig, mit schwach glimmerartigem Glanz auf den Spaltungsflächen, die beinahe rechtwinklig zu den Streichungsflächen stehen. Spec. Gew. = 2,884.

II. ein oberer silurischer Schiefer von Westbury, grünlich-blau, seidenglänzend auf der Oberfläche, durchscheinend an den Ecken. Spec. Gew. = 2,711.

III. Dachschiefer von Wales, dem von I. sehr ähnlich, mit 2,824 spec. Gew.

IV. von den Brüchen aus Angers in Frankreich, dem von II. sehr ähnlich, aber mehr durchscheinend, perlglänzend auf der Spaltfläche. Spec. Gew. = 2,882.

Spuren von Mangan fanden sich in allen. In I. und II. scheint ein Theil des Eisens als Oxyd vorhanden zu sein. No. IV. hatte ein Jahrhundert lang als Dachbekleidung gedient und daher glaubt der Verf., dass ein Theil des Alkaligehalts ausgewaschen sein mag. Diese Muthmaassung wird unterstützt durch das Verhalten der Schiefer gegen Wasser. Wenn sie nämlich gut ausgelaugt werden, so ertheilen sie dem Wasser alkalische Reaction. Daher enthalten auch die Mineralquellen jener Schiefer so viel kohlensaure Alkalien und alkalische Chloride, einige namentlich viel KCl.

Auch die postpliocenen Thone des St. Lorenz-Thales enthalten beträchtliche Mengen von Alkalien. Der röthlichbraune Thon von Rivière à la Graisse, Rigaud, ist äusserst fein, bleibt lange in Wasser suspendirt und giebt an Salzsäure 12,95 p. C. Thonerde und Eisenoxyd, 3,97 Kalk und 1,92 Magnesia ab. Seine Zusammensetzung ist in 100 Th.:

$\dddot{\text{Si}}$	50,81	(aus dem Verlust)
$\dddot{\bar{\text{Al}}}$	21,70	
$\dddot{\bar{\text{Fe}}}$	5,60	
$\dot{\text{Ca}}$	5,32	
$\dot{\text{Mg}}$	2,62	
$\dot{\text{K}}$	2,85	
$\dot{\text{Na}}$	2,61	
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$	0,74	
$\ddot{\text{C}}$	3,25	
$\dot{\text{H}}$	4,50	
	100	

Ein anderer Thon aus der Nachbarschaft von Montreal, der mit 13,5 p. C. Sand und Magneteisenstein vermischt war, gab einschliesslich der Einmengungen in 100 Th.:

$\dddot{\text{Si}}$	65,53	(aus dem Verlust)
$\dddot{\bar{\text{Al}}}$	13,15	
$\dddot{\bar{\text{Fe}}}$	8,50	
$\dot{\text{Ca}}$	1,73	
$\dot{\text{Mg}}$	1,14	
$\dot{\text{K}}$	1,76	
$\dot{\text{Na}}$	2,35	
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{P}}$	0,54	
Organ. Substanz u. $\dot{\text{H}}$	5,30	
	100	

XXXIX.

Darstellung des metallischen Chroms.

Bei seinen weitern elektrolytischen Untersuchungen ist Bunsen (Pogg. Ann. XCI, p. 619) zu dem Resultat gelangt, dass er die Einflüsse, von denen des Stroms zersetzende Kraft abhängt, festgestellt hat. Die *Dichtigkeit* des Stroms ist es, welche den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen ausübt. Die Dichtigkeit ist = Stromintensität, dividirt durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Andererseits ist von grossem Einfluss

die relative Menge der Gemischtheile des zu elektrolysirenden Stoffs. Je nach dem Querschnitt des negativen Pols erhält man z. B. aus einer Lösung von Chromchlorid in Wasser bei gleichbleibender Stromstärke Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom. Vermehrt man bei gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Gehalt der Lösung an Chromchlorür, so scheidet sich bald neben Oxydul auch Metall aus und schliesslich nur Metall.

Um schwer reducirbare Metalle aus ihren Lösungen auszuscheiden, nimmt B. als Zersetzungszelle einen in einem Porzellantiegel stehenden, mit Salzsäure angefüllten und im Wasserbade heiss erhaltenen Kohlentiegel, in welchem eine kleine Thonzelle, mit der elektrolytischen Flüssigkeit gefüllt, steht. Der positive Pol ist die innere Hohlfläche des Kohlentiegels, der negative wird durch einen in die Thonzelle gestellten schmalen Platinstreifen gebildet. In diesem Apparat hat B. Chrom, Mangan und andere Metalle aus ihren wässrigen Chloridlösungen reducirt.

Chrom erhielt er in mehr als 50 Quadratmillimeter grossen Blechen, die auf der dem Platintiegel anliegenden Fläche metallglänzend und von der Farbe des Eisens waren, aber durchaus spröde. Nur dieses Chrom ist chemisch rein, es ist an feuchter Luft etwas beständiger als Eisen und wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, aber schwierig, zu Oxydulsalz gelöst. Von Salpetersäure, selbst kochender, wird es nicht angegriffen. An der Luft geglüht verbrennt es zu Chromoxyd. Das spec. Gewicht des Metalls ist $^2/_7$ höher als das gewöhnlich angeführte und entspricht fast genau dem aus dem Atomvolum der Magnesiagruppe abgeleiteten.

Wenn während der Elektrolyse sich die Stromdichtigkeit vermindert, so scheidet sich statt Chrom sehr reichlich Chromoxydoxydul, welches durch langes Kochen mit Königswasser rein erhalten wird, aus. Es ist ein dunkelschwarzes Pulver, welches an der Luft wie Feuerschwamm und unter Verpuffen zu Chromoxyd verbrennt. Die Zusammensetzung desselben schwankt zwischen $\dot{C}r_2\dddot{Ȼ}r$ und $\dot{C}r_2\bar{Ȼ}r$.

Mangan erhielt B. aus Manganchlorür in mehr als 100 Quadratmillimeter grossen Blechen, die auf einer Seite metallisch glänzten, sich aber an feuchter Luft äusserst rasch oxydirten. Das Metall zeigte sich spröde. Bei verminderter Stromdichtigkeit bildet sich statt des Metalls schwarzes Manganoxydoxydul.

Wendet man als negativen Pol einen amalgamirten Platindraht an, so kann man aus den angesäuerten kochend heissen, concentirten Lösungen der Chlormetalle sogar Baryum, Calcium etc. reduciren, letzteres aber nur schwierig, weil bald eine Kruste von Kalkerde den Pol überzieht, die immer wieder entfernt werden muss. Baryum kann leichter als festes silberweisses krystallinisches Amalgam dargestellt werden, welches, in einem Kohlenschiffchen im Wasserstoffstrom geglüht, das Metall als poröse, dunkel angelaufene Masse, im Innern oft silberweiss und metallisch glänzend, zurücklässt.

Dass sich die drei Metalle der alkalischen Erden nicht durch die für die Gewinnung des Magnesiums (s. ds. Journ. LVIII, 53) angewendete Methode reduciren liessen, scheint darauf zu beruhen, dass sich der negative Pol bald mit einer Schicht des Oxyds überzieht, welches sich auf Kosten des Wassers bildet, das selbst in grosser Hitze geschmolzenes Chlormetall noch zurückhält. Wenigstens entwickelte aus dem in der Weissgluth befindlichen Chlorcalcium ein blanker Eisenstab immer noch Wasserstoff. Etwas leichter lässt sich eine Legirung von Calcium mit Zinn herstellen, wenn als negativer Pol geschmolzenes Zinn gewählt wird.

XL.
Ueber das Glycium und seine Verbindungen.

Von

H. Debray.

(*Compt. rend. t.* XXXVIII, p. 784.)

Bekanntlich enthält der Smaragd eine Basis, die Vauquelin entdeckt und Glycine genannt hat. Wöhler erhielt das Metall dieser Erde, indem er das Chlorglycium mit Kalium behandelte. Er schreibt ihm folgende Eigenschaften zu*):

„Das Glycium bildet ein dunkelgraues Pulver, welches ganz das Ansehen eines in fein zertheiltem Zustande gefällten Metalls besitzt. Unter dem Polirstahl nimmt es einen dunkeln Metallglanz an. Da es bei der starken Hitze, bei welcher es reducirt wird, durchaus keine Agglomeration zeigt, muss man annehmen, dass es sehr schwer schmelzbar ist. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich weder an der Luft noch im Wasser, selbst nicht wenn dieses siedet. Wird das Glycium an der Luft auf dem Platinblech erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit lebhaftem Glanze, wobei es sich in weisses Glycin verwandelt."

„.... Es löst sich in Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure; in den beiden ersteren unter Wasserstoffentwicklung und in der letzteren unter Entwicklung von salpetriger Säure."

Die neueren Untersuchungen über das Aluminium veranlassten mich, das Glycium auf's Neue zu prüfen, und unterstützt durch den Rath Sainte-Claire Deville's glaube ich zu einigen Resultaten gelangt zu sein, die der Veröffentlichung werth sind.

Das Glycium ist das leichteste Metall von allen denjenigen, welche das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur

*) *Ann. de Chim. et de Phys. 2. Sér. tom. XXXIX, p. 79.*

oder bei 100° nicht zersetzen. Sein spec. Gewicht ist 2,1. Es ist leichter als Aluminium. Dem Ansehen nach könnte man es mit Zink verwechseln, doch tritt es hinsichtlich seiner Schmelzbarkeit, die geringer ist, zwischen das Zink und das Aluminium; seine Beständigkeit im Feuer und sein geringes spec. Gewicht sind demnach physikalische Eigenschaften, die es hinlänglich vom Zink unterscheiden.

Während es bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich ist, oxydirt es sich vor dem Löthrohr, ohne jedoch wie das Zink oder das Eisen zu glühen. Concentrirte Salpetersäure greift es nur in der Hitze an. Verdünnte Salpetersäure löst es in keinem Falle. Salzsäure und Schwefelsäure lösen es selbst in verdünntem Zustande unter Wasserstoffentwicklung. Concentrirte Kalilösung löst es schon in der Kälte, dagegen wirkt Ammoniak nicht auf dasselbe ein.

Das Glycine, aus dem sich also ein wirkliches Metall gewinnen lässt, giebt auch gut krystallisirende Salze, über welche ich in Kurzem Ausführlicheres mittheilen werde.

XLI.
Ueber die Assimilation des Stickstoffs durch die Pflanzen.

Von

Boussingault.

(Compt. rend. XXXVIII, 717.)

Herr Ville*) hat mich in eine eigenthümliche Lage gebracht. Ich habe mich nicht wegen eines Angriffes zu vertheidigen, der gegen meine Arbeit gerichtet ist; ich habe mich zu vertheidigen, weil ich eine Entdeckung gemacht habe. Diese Lage ist eine ganz neue.

*) Dies. Journ. LXII, p. 121.

Also meine Untersuchungen von 1837 sollen auf das Entschiedenste die Assimilation des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen nachgewiesen haben. Ich für meine Person glaube, wenn ich überhaupt etwas bewiesen habe, bewiesen zu haben, dass der Stickstoff, der in Gasform in der Luft ist, von den von mir beobachteten Pflanzen während der Vegetation nicht aufgenommen worden ist.

Um so besser begreife ich übrigens die feste Ueberzeugung, welche der Verf. jener Mittheilung hegt, bevor er eine einzige Analyse ausgeführt hatte. Folgendes liest man in einer der Akademie am 21. October vorgelegten Abhandlung:

Nachdem er die Methode beschrieben hat, die ich 1837 bekannt gemacht habe, und die in Vergleichung der Analysen der Samen und der Ernten besteht, führt er fort: „Obgleich die Ernte der Pflanzen noch nicht gemacht worden ist, kann man doch die Frage als erledigt betrachten. Es steht in der That fest, dass eine gewisse Menge Stickstoff von den Pflanzen assimilirt worden ist, und dass dieselbe vom Stickstoff der Luft herrührt; denn die Pflanzen haben sich unter der Glocke merklich entwickelt, und die Luft enthielt beim Austritt aus der Glocke dieselbe Menge Ammoniak, als beim Eintritt in die Glocke. Einzig die Beobachtung der Glocke lehrt also, dass der Stickstoff der Luft direct von den Pflanzen aufgenommen worden ist, und dass das Ammoniak der Atmosphäre keine merkliche Rolle spielt."

Dass das Ammoniak keinen Einfluss geübt habe, ist möglich, obgleich die Bestimmungsmethoden dieses Alkali's noch zu unvollkommen sind, um behaupten zu können, dass eben so viel Ammoniak aus der Glocke ausgetreten, als in dieselbe eingetreten ist; allein meiner Ansicht nach wäre es klug gewesen, die Ernte zu analysiren, bevor man auf die Assimilation des Stickstoffs der Luft schloss.

Ich füge hinzu, dass seitdem alle Analysen, welche der Verf. jener Abhandlung ausgeführt hat, seine früheren Vermuthungen vollständig bestätigt haben. Uebrigens werde ich in Kurzem physiologische Versuche bekannt machen, die mir zu beweisen scheinen, dass die Pflanzen

aus der Luft keinen Stickstoff in Gasform aufnehmen. Ausserdem erwähne ich nur noch, dass, sobald die Pflanzen in einem Apparat wachsen, blühen und Frucht tragen, man annehmen muss, dass die Vegetation in allen ihren Phasen vor sich geht. Unter den Bedingungen, unter welchen ich die Pflanzen sich entwickeln liess, wurde immer ein Gewinn an Stickstoff beobachtet, wenn der Boden die geringste Spur stickstoffhaltiger organischer Substanzen enthielt, die als Dünger wirken konnten.

XLII.

Ueber die Absorption des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen.

Von

Georges Ville.

(Compt. rend. t. XXXVIII, p. 723.)

Ich komme zu der Abhandlung, welche der Gegenstand unseres Streites ist*). Dieselbe umfasst drei Punkte:

1) Eine Kritik der Methode, deren ich mich bedient habe.
2) Die Auseinandersetzung einer andern Methode, welche der Verf. für besser hält.
3) den allgemeinen Schluss, dass der Stickstoff der Luft von den Pflanzen nicht assimilirt wird.

Jeden dieser Punkte werde ich für sich behandeln.

Boussingault hat bei seinen Untersuchungen immer nur einige Grammen Ernte erhalten; das Gewicht derselben erreichte kaum das 3- bis 4-fache vom Gewichte der Samen. Ich will nur zwei Beispiele anführen: 1852 gab eine Bohne von 0,53 Grm. Gewicht nach zweimonat-

---

*) Vergl. dies. Journ. LXII, 121.

licher Vegetation eine Ernte von 0,90 Grm.; 1853 gaben zwei Lupinen, welche 0,82 Grm. wogen, eine Ernte von 1,72 Grm. Alle Resultate sind diesen ähnlich.

Bei meinen Versuchen dagegen:

1850; gaben 3,4 Grm. Samen 64,20 Grm. Ernte (bei 120° getrocknet)

1851; „ 0,35 „ „ 68,80 Grm. Ernte (bei 120° getrocknet)

1852; „ 8,00 „ „ 229,61 Grm. Ernte (bei 120° getrocknet)

Also 1851 betrug das Gewicht der Ernte das 196-fache vom Gewichte der Samen.

Bei den Versuchen Boussingault's schwankt die in Betracht kommende Stickstoffmenge zwischen 0,019 Grm. und 0,124 Grm.

Bei meinen Versuchen wurden absorbirt:

1849	0,103	Grm. Stickstoff,
1850	1,180	„ „
1851	0,481	„ „
1852	1,624	„ „

Also sowohl hinsichtlich der Menge der erhaltenen Ernten als auch hinsichtlich der Mengen des absorbirten Stickstoffs findet zwischen Boussingault's Versuchen und den meinigen eine entschiedene Differenz statt. Andererseits wissen wir, dass sich die Pflanzen in der Natur viel besser entwickeln, als in meinen Versuchen; wir wissen, dass sie viel mehr Stickstoff enthalten, und dass sie jedes Jahr ihre Körner tragen. Bei meinen Versuchen gab der Weizen vollständig ausgebildete Körner, die Sonnenblume setzte Körner an.

Bei Boussingault's Versuchen kam es nie zu Spuren von Fruchtbildung. Ich bin also den natürlichen Bedingungen viel näher gekommen. Dies Resultat ist von allen numerischen Daten unabhängig.

Bei meinen Versuchen ist die Menge des absorbirten Stickstoffs beträchtlich. Man bestreitet, dass derselbe vom Stickstoff der Luft herrühre, sein Ursprung wird dem Ammoniak zugeschrieben, welches in schwachen Spuren in

der Luft enthalten ist. Prüfen wir, worauf sich diese Annahme stützt. Ich verweise auf den Versuch von 1850.

Im Jahre 1850 haben Pflanzen, die in geglühtem Sande gesäet waren, unter einer Glocke, durch welche 65154 Liter Luft geleitet wurden, 1,180 Grm. Stickstoff absorbirt. Um diese Absorption zu erklären, müsste eine Million Gramme Luft 17 Kilogramme Ammoniak enthalten. Man weiss aber gewiss, dass sie höchstens 133 Grm. enthält (Graham).

Noch entgegnet man, dass der von den Pflanzen assimilirte Stickstoff von den in der Luft suspendirten Stäubchen herrühre. Angenommen, diese Stäubchen enthielten 10 p. C. Stickstoff, so hätten 11,180 Grm. Stäubchen in die Glocke eintreten müssen, also fast tausend Mal mehr, als Boussingault bei directer Bestimmung erhalten hat (3 Milligrm. auf 15000 Liter Luft; — 1837).

1851 und 1852 wurde der Versuch von 1850 unter andern Umständen wieder ausgeführt. Die Luft musste vor dem Eintritt in die Glocke über mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein und durch eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natron streichen. Das Ammoniak und die organischen Stäubchen konnten also keinen Einfluss auf die Resultate üben. Da nun die Pflanzen eben so viel Stickstoff als im ersten Falle absorbirten, schliesse ich, dass die Einwendungen, die man mir macht, keines meiner Resultate erschüttern.

Bei seinen neuen Versuchen säete Boussingault die Körner regelmässig in einer abgeschlossenen Atmosphäre und überliess den Versuch sich selbst. Seit 1851 habe ich nachgewiesen, dass die Vegetation unter diesen Umständen nicht gedeiht. Wenn man mit derselben Pflanzenart, z. B. einer Cerealie, gleichzeitig zwei Versuche anstellt, indem man bei dem einen die Luft unter der Glocke erneuert, bei dem andern dagegen nicht, so findet man in der That, dass die Pflanze im ersten Falle einen schönen Halm treibt, und Frucht trägt, während sie im zweiten Fall nur einen schwachen Halm bildet und keine Körner liefert*). Die

*) *Georges Ville, recherches expérimentales sur la végetation.* t. I. pag. IV. Siehe Note § V.

Erneuerung der Luft ist also eine wesentliche Bedingung für den Erfolg des Versuchs. Ausserdem aber kann man Resultate von Versuchen, die unter Erneuerung der Luft angestellt wurden, nicht durch andere, in abgeschlossenen Atmosphären ausgeführte Versuche widerlegen wollen. Vielleicht behauptet man, ich lege dem Luftwechsel einen zu grossen Einfluss bei, und die Pflanzen gedeihen in beiden Fällen gleich gut. Um diesem Einwande zu begegnen, erinnere ich an einen Versuch, mit welchem Boussingault 1837 die Wissenschaft bereichert hat.

Am 1. September 1837 wurde Klee in einen mit geglühtem Sande gefüllten Porzellantopf gesäet, und dann der Topf unter einer Glocke eingeschlossen. Jeden Tag liess man 5 bis 600 Liter Luft in die Glocke streichen; dieselbe wurde zur Entfernung der Stäubchen durch einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Liebig'schen Kugelapparat geleitet. Unter diesen Bedingungen absorbirte der Klee in einem Monate 0,008 Grm. Stickstoff, wobei noch die stickstoffhaltigen Substanzen, mit welchen der Sand im Topfe imprägnirt blieb, vernachlässigt wurden. Während also die neueren Versuche Boussingault's einen Verlust an Stickstoff nachweisen, ergiebt sich aus dem einzigen, den er fast unter denselben Bedingungen anstellte, unter welchen ich seitdem die meinigen ausgeführt habe, eine Zunahme des Stickstoffgehaltes. Noch kann es befremden, dass Boussingault die Stickstoffabsorption so schwach gefunden hat, während ich eine so bedeutende beobachtet habe. Die Differenz ist hauptsächlich durch die Natur der Töpfe, deren sich Boussingalt bediente, veranlasst. Er wendete Porzellantöpfe an, die der Vegetation nachtheilig sind. Der Sand setzt sich auf den Boden des Topfes, die Wurzeln dringen schwer in denselben ein, die Gase, welche sie umgeben, können nicht wechseln; die Vegetation wird aufgehalten. Den deutlichsten Beweis hiervon findet man darin, dass Boussingault immer nur Ernten erhalten hat, deren Gewicht das Doppelte bis Dreifache von dem der Samen betrug*).

*) Ueber die für die Cultur geeignetsten Verhältnisse siehe G. Ville, *Recherches expérimentales sur la végétation t. I. p. 33.*

Wenn man mit lebenden Wesen experimentirt, so ist die erste Bedingung, dass dieselben alle ihre Functionen erfüllen können. Ist eine Pflanze gehemmt, sei es, dass sich die Wurzeln nicht ausbreiten, sei es, dass die Saugwerkzeuge die Gase, insbesondere den nöthigen Sauerstoff nicht erreichen können, sei es endlich, dass der Apparat die Verdunstung des Wassers verhindert, das den Blättern zuströmt: so findet sich die Pflanze in anormalen Zuständen und gedeiht nicht. Allein weil die Vegetation träg ist und die Pflanzen sich fast nicht entwickeln, folgt noch nicht, dass die Pflanzen die zu ihrer Ernährung erforderlichen Materialien in der Luft nicht vorfinden; und daraus, dass der Stickstoff nicht assimilirt worden ist, ergiebt sich noch nicht, dass er unter natürlichen Umständen nicht assimilirbar ist. Dies heisst, anderen Ursachen zuschreiben, was in der That nur Folgen einer mangelhaften Einrichtung des Versuchs sind. Der Hauptgrund, warum in einem Ballon eingeschlossene Pflanzen nicht gedeihen, ist der, dass sie den Ueberschuss an Wasser nicht abgeben können, welches der Saft nach den Blättern treibt, und dessen Verdunstung eine wesentliche Bedingung zur Circulation des Saftes ausmacht. Wie kann in der That nur eine beschränkte Verdunstung stattfinden? Die Pflanze ist von einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre umgeben. Die Verdunstung ist nur möglich, wenn die Temperatur der inneren Luft steigt, und sich die Spannkraft des Wasserdampfes zugleich mit dem Sättigungsvermögen der Luft für Feuchtigkeit vermehrt. In diesem besonderen Falle verliert die Pflanze noch einen Theil des Vortheils, welcher ihr aus dieser Temperaturerhöhung entspringt; denn das Wasser, welches an den inneren Wänden des Ballons herabrieselt, trägt zur Sättigung der Luft mit Feuchtigkeit mehr bei, als die Verdunstung des Saftes.

Dagegen hat in einer Glocke, in welcher man die Luft wechseln lässt, die eintretende Luft eine niedrigere Temperatur als die eingeschlossene. Je nachdem die Temperatur steigt, nimmt sie eine neue Menge Wasserdampf auf. Jedes Liter der eintretenden Luft kann als ein leerer Raum betrachtet werden, zu dessen Ausfüllung die Ver-

dunstung des Saftes beiträgt, besonders wenn man durch eine Einrichtung, die ich dem Apparat immer gegeben habe, dafür sorgt, dass die Luft von dem oberen Theile der Glocke herabsteigt und über die Pflanzen, bevor sie austritt, hinstreicht.

Da nun also die Annahme, dass der Stickstoff der Luft von den Pflanzen absorbirt werde, auf Versuche gestützt ist, welche unter Erneuerung der Atmosphäre ausgeführt wurden, während die entgegengesetzte Annahme auf in abgeschlossener Atmosphäre angestellten Versuchen beruht, so ist zunächst zu entscheiden, ob sich die Pflanzen in beiden Fällen gleich verhalten; allein da Boussingault eine schwache Stickstoffabsorption beobachtet hat, so fragt es sich nur noch, ob es in der Natur der Erscheinungen liegt, dass dieselbe schwach war, oder ob man sie bei Anwendung meiner Apparate vergrössern kann.

XLIII.
Notizen.

1) *Ein neuer Meteorstein.*

Genth (Sillim. Amer. Journ. 2. Ser. XVII, No. 50, p. 239) erhielt durch Prof. Joseph Henry ein kleines Stück eines Meteoriten aus Neu-Mexico, von welchem daselbst grosse Quantitäten sich finden sollen.

Das Exemplar war sehr krystallinisch und zeigte deutliche Spaltbarkeit nach den Flächen eines Octaëders. Farbe eisengrau, Glanz metallisch. Durchaus dehnbar. Spec. Gew. = 8,130 bei + 18° C. Es löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure und hinterlässt nur einen geringen unlöslichen Rückstand, der sich allmählich auch in starker Salpetersäure oder Königswasser löste, aber leichter noch durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali.

Das Verfahren bei der Analyse war folgendes:

In I. wurde die Substanz in starker Salpetersäure gelöst; Nickel und Kobalt schied man vom Eisen durch $\dot{Ba}\ddot{C}$, und Nickel vom Kobalt durch Blausäure, Kali und Quecksilberoxyd.

In II. wurde das Lösliche des Meteoriten vom Unlöslichen durch verdünnte Salpetersäure getrennt, im Filtrat das Eisen vom Co und Ni durch eine hinreichende Menge essigsauren Kalis geschieden. Die im Wasserbad zur Trockne gedampfte Flüssigkeit wurde mit Wasser gekocht und vom ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat abfiltrirt. Im Filtrat wurden Nickel und Kobalt durch Kali gefällt. Das Eisenoxyd löste man noch ein Mal in Chlorwasserstoffsäure und fällte es wieder mit Ammoniak. Diese Methode, das Eisenoxyd zu scheiden, giebt nach dem Verf. treffliche Resultate, wenn sie mit Umsicht angewendet wird; aber das so abgeschiedene Eisenoxyd lässt sich schlecht filtriren.

Der unlösliche Rückstand wurde geglüht und mit $\dot{K}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}$ geschmolzen. Wasser liess beim Behandeln des Geschmolzenen eine weisse Substanz zurück, die sich träge in Salzsäure löste. Sie wurde mit Eisenoxyd durch Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag gewogen, wieder in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit nach Zusatz von Weinsäure und Ammoniak mit Schwefelwasserstoffammoniak versetzt. Das gefällte Schwefeleisen wurde wie gewöhnlich behandelt, das Filtrat aber eingedampft und geglüht. Es blieb nur ein geringer Rückstand, der vor dem Löthrohr mit Borax Titanreaction gab. In der Flüssigkeit vom ersten Niederschlag fand sich Nickel, aber kein Kobalt.

Demnach war die Zusammensetzung in 100 Th.:

	des löslichen Antheils		des unlöslichen Antheils	
	I.	II.		
Fe	96,17	95,92		55,07
Ni	3,07	3,57		28,78
Co	0,42		Titan?	16,15
Verlust		0,57		

2) *Analyse des Berylls von Goshen.*

Diese früher Goshenit genannte Varietät des Berylls aus Massachusets besteht nach J. W. Mallet (Sillim. Amer. Journ. Vol. XVII, No. 50, p. 180) in 100 Th. aus:

$\ddot{\text{Si}}$	66,97
$\overset{\dots}{\overline{\text{Al}}}$	17,22
$\overset{\dots}{\overline{\text{Be}}}$	12,91
$\overset{\dots}{\overline{\text{Fe}}}$	2,03
$\overset{\dots}{\overline{\text{Mn}}}$	Spur
	99,13

Das untersuchte Stück war ein Theil eines zerbrochenen sechsseitigen Prismas von schwach rosenrother Farbe und 2,813 spec. Gewicht.

---

3) *Kohlenrespirator zur Reinigung der Luft durch Filtration.*

Die allgemein verbreitete Ansicht, dass Holz- und Thierkohle ein Fäulniss verhütender Stoff sei, ist ganz irrig. Herr John Turnbull in Glasgow legte die Leichname zweier Hunde in ein Holzgefäss, auf dessen Boden eine Schicht Kohlenpulver sich befand, und stellte sie mit eben solchem Kohlenpulver bedeckt in offenem Gefäss hin. Nach 6 Monaten war von den Thieren fast nichts übrig als Knochen, und in dieser Zeit hatte sich nie ein Geruch nach Fäulniss bemerkbar gemacht. Die thierische Substanz hatte sich also mit Hülfe der Kohle völlig oxydirt, ohne die bekannten widrig riechenden Produkte der Verwesung entstehen zu lassen. J. Stenhouse (*Chem. Gaz.* April 1854, No. 275, p. 132) liess die dabei gebrauchte Kohle von Turner untersuchen und dieser fand darin etwas Ammoniak, sehr merkliche Mengen Salpetersäure und Schwefelsäure, phosphorsaure Kalkerde und keine Spur Schwefelwasserstoff. Ein Versuch des Herrn Turner mit zwei todten Ratten und einer ausgewachsenen Katze gab dasselbe Resultat. Die Kohle ist demnach gerade das Gegentheil von einem Antisepticum, sie unterstützt viel-

mehr den schnell zerstörenden Einfluss der oxydirenden Luft, sie absorbirt die miasmatischen Gase und zersetzt sie.

Gestützt auf diese Thatsachen schlägt Stenhouse ihre Anwendung als 2 — 3 Zoll dicke Schicht auf Kirchhöfen und bei ähnlichen Gelegenheiten vor, und hat selbst einen Apparat construiren lassen, der als Schutzmittel für die Respiration bei Cholera, gelbem Fieber und andern Epidemien dienen soll. Derselbe besteht aus einem Rahmen von dünnem Kupferblech, an den Ecken aus Blei, welches mit Sammet gepolstert ist, damit ein dichter Verschluss bewerkstelligt werde. Die Kohle befindet sich zwischen zwei feinen Drahtgazenetzen und kann durch eine ebenfalls mit Drahtnetz verschlossene kleine Oeffnung zeitweilig erneuert werden. Alle metallischen Theile des Respirators sind galvanisch versilbert, vergoldet oder platinirt. Der Apparat deckt Mund und Nasenlöcher und wird vermittelst eines elastischen, um den Hinterkopf gelegten Bandes an seiner Stelle fest gehalten. Gemeine Holzkohle erweist sich wirksamer als Thierkohle.

Die Versuche, welchen der Verf. jenen Apparat unterwarf, fielen sehr befriedigend aus. Luft, welche sehr stark mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelwasserstoff-ammoniak und Chlor imprägnirt war, und ohne Gefahr nicht lange eingeathmet werden konnte, liess sich mittelst des Respirators gut athmen und der Geruch jener Gase war kaum bemerkbar.

---

4) *Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff.*

A. Kemp (*Chem. Gaz.* März 1854, No. 274, pag. 109) theilt die Zeichnung eines Apparats mit, welcher zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff sehr geeignet ist, wenn häufig dieses Gas und nur wenig davon auf einmal gebraucht wird.

Ein grosser Glascylinder mit abgeschliffenem Rand ist mit einer luftdicht schliessenden Glasplatte verschlossen, die in der Mitte ein Loch hat. Durch dieses Loch wird ein Kork gesteckt, durch welchen ein Draht geht, und an

diesem Draht hängt ein zur Aufnahme des Schwefeleisens bestimmtes Sieb von Blei oder Thonwaare. An einer Seite des Glascylinders ist nicht weit unter der Deckelplatte ein Loch gebohrt, in welches ein knieförmiges Glasrohr mittelst eines Korkes eingesteckt wird. Dieses Rohr bekommt etwas Wasser zum Waschen des Schwefelwasserstoffs und trägt dann die Glasröhre, durch welche das Gas in die zu zersetzende Lösung eingeleitet werden soll.

Der Glascylinder wird etwas über die Hälfte mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Senkt man nun den Draht mit seinem Sieb so, dass dessen unterster Theil in die Schwefelsäure eintaucht, so entwickelt sich nur wenig Gas, senkt man tiefer, so entsteht ein reichlicher Gasstrom. Keinenfalls darf man aber bei länger beabsichtigter Gasentwicklung das Sieb tief unter die Oberfläche der Flüssigkeit senken, damit nicht etwa sich ausscheidender Eisenvitriol das Schwefeleisen überkleide.

---

5) *Vorkommen von Schwefel und Hauerit.*

Bei Kalinka unweit Altsohl in Ungarn findet sich umgeben von Trachytgebirgen eine schwefelführende Schicht blauer Letten, die auf Trachyt ruht. Der Letten enthält drei lagerförmige Abtheilungen, kugelige schwefelhaltige verhärtete Thonmassen, gewaltige Quarzmassen, ebenfalls mit Schwefel durchzogen und Gyps in rundlichen Massen, der in Klüften sehr schön krystallisirten Hauerit, Dolomit- und Schwefelkrystalle enthält.

Der Hauerit ist von Patera (Jahrb. d. geolog. Reichsanstalt I. No. 1. pag. 156) untersucht und bestand in 100 Theilen aus:

$\dddot{S}i$	1,20
S	53,64
Mn	42,97
Fe	1,30

An jener Localität scheint also eine Solfatara wirksam gewesen zu sein, wie sie Bunsen auf Island beobachtet hat: Zersetzung des Trachyts durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure und Wasserdämpfe.

XLIV.
Ueber das Arabin.

Von
Carl Neubauer,
Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Herr J. Löwenthal, welcher im vorigen Jahre im hiesigen Laboratorium die Aschenanalysen verschiedener Gummisorten ausführte, versuchte auch nach dem von Schmidt bei der Reinigung des Traganth etc. befolgten Verfahren (Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. LI, pag. 33) das Arabin aus dem Gummi rein darzustellen. Zu diesem Zwecke bereitete derselbe durch kaltes Auflösen von Gummi arabicum in Wasser zuerst einen möglichst dicken Schleim, befreite denselben durch Coliren von darin suspendirten Verunreinigungen, versetzte ihn darauf in einem Becherglase mit reiner Salzsäure bis zur stark sauren Reaction und fällte nun das Arabin durch Alkohol. Die ausgeschiedene Masse wurde durch Decantation mit Alkohol von jeder Säure befreit, darauf wieder in Wasser gelöst, die Lösung wie vorhin mit Salzsäure angesäuert und das Arabin zum zweiten Mal mit Alkohol gefällt. Dieselben Operationen, noch drei Mal in derselben Art wiederholt (wobei aber zuletzt das Auswaschen mit Alkohol so lange fortgesetzt wurde, bis weder der Weingeist noch die Auflösung einer Probe des Arabins in Wasser durch salpetersaures Silberoxyd merklich getrübt wurde, so dass man also sicher sein konnte, jede etwa anhängende Säure sicher entfernt zu haben), lieferten endlich das Arabin rein, als weisse amorphe Masse.

Das auf diese Art dargestellte Arabin wurde von mir einer genauern Untersuchung unterworfen, deren Resultate ich in dem Folgenden mittheilen will.

So lange das reine Arabin sich noch im feuchten Zustande befindet, löst es sich mit Leichtigkeit in Wasser zu einem Schleim auf. Herr Löwenthal bemerkte, dass man diese Auflösung mit dem mehrfachen Volum Alkohol

versetzen konnte, ohne dass das Arabin wieder gefällt wurde; ich fand diese Thatsache durch wiederholte Versuche bestätigt. Eine Auflösung von reinem Arabin wird durch Alkohol nicht gefällt, höchstens zeigt die Flüssigkeit ein schwaches Opalesciren; setzt man aber nach dem Zusatz des Weingeistes eine Spur Salzsäure oder einige Tropfen Kochsalzlösung etc. zu, so scheidet sich plötzlich das aufgelöste Arabin wieder vollständig aus.

Die wässrige Lösung des Arabins zeigt ferner entschieden saure Reaction, auch wenn man in derselben durch Silber nicht die geringste Menge von Salzsäure mehr entdecken kann, so dass wohl anzunehmen ist, dass das Arabin selbst saure Eigenschaften besitzt und als Säure, ähnlich den Pectinsäuren, zu betrachten ist. Ich glaube diese Ansicht durch das Verhalten des reinen Arabins gegen Kalk, Baryt etc. weiter unten noch mehr rechtfertigen zu können.

Lässt man das feuchte Arabin an der Luft trocken werden, so nimmt es ein glasig-durchsichtiges Ansehen an und verliert in dem Maasse, als es trocken wird, seine leichte Löslichkeit in Wasser. Längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt hat es dieselbe ganz verloren; es quillt jetzt mit Wasser übergossen froschlaichartig auf; ein wässriges Liquidum lässt sich mit Leichtigkeit abfiltriren, und das aufgequollene Arabin bleibt auf dem Filter als gallertartige Masse zurück. Die abfiltrirte Flüssigkeit bleibt mit Alkohol versetzt, selbst nach 24stündigem Stehen absolut klar, und nur auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein äusserst schwaches Opalesciren. Die aufgequollene Masse röthet blaues Lakmuspapier sogleich, löst sich auf Zusatz von Kali, Kalk oder Barytwasser leicht auf und bildet nun eine vom Gummischleim nicht zu unterscheidende Mucilago.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,5741 Grm. bei 100° getrocknetes Arabin hinterliessen beim Glühen in einem Platintiegel 0,0003 Grm. Rückstand, woraus sich 0,052 p. C. Asche berechnet.

0,4906 Grm. bei 100° getrocknetes, in Wasser unlös-

liches Arabin lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7508 Grm. Kohlensäure und 0,2874 Grm. Wasser.

0,4354 Grm. desselben Arabins mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,6745 Grm. Kohlensäure und 0,2561 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich die procentische Zusammensetzung:

	I.	II.
Kohlenstoff	41,72	42,23
Wasserstoff	6,50	6,52
Sauerstoff	51,77	51,24

Diese Resultate stimmen mit der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$ überein.

Durchschnitt der beiden Analysen.	Berechnet.
C = 41,97	C = 42,11
H = 6,51	H = 6,41
O = 51,51	O = 51,47

Das bei 100° getrocknete Arabin hat also die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}$, wovon es aber, bei 130° getrocknet, 1 Aequiv. Wasser verlieren soll.

1,73 Grm. (bei 100° getrocknet) setzte ich, um dieses zu erforschen, zwei Stunden einer Temperatur von 130° im Oelbade aus, und bekam einen Gewichtsverlust von 0,01 Grm., entsprechend 0,578 p. C. Bei 140° verlor dieselbe Menge fernere 5 Milligrm., entsprechend im Ganzen 0,867 p. C. Darauf bei 150° getrocknet fing die Substanz an gelb zu werden, und der gesammte Verlust stieg auf 1,21 p. C. Endlich bei 170° war offenbar Zersetzung eingetreten, denn die Masse hatte sich stark gebräunt und die 1,73 Grm. hatten jetzt 0,055 Grm. Verlust erlitten, entsprechend 3,17 p. C.

Da 1 Aeq. Wasser einem Verlust 5,26 p. C. entspricht, so ist also zu ersehen, dass das reine Arabin in höherer Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden, 1 Aeq. Wasser nicht fahren lässt.

Mit den Alkalien und alkalischen Erden geht das Arabin mehrere verschieden zusammengesetzte Verbin-

dungen ein, von denen ich folgende der Analyse unterwarf.

Arabinkalk.

Zur Darstellung der verschiedenen Kalkverbindungen wurde bei 100° getrocknetes Arabin mit Wasser aufgeweicht, und mit dieser aufgequollenen Masse Aetzkalk in verschiedener Menge in Berührung gebracht.

Zuerst versuchte ich, ausgehend von der Ansicht, dass das gewöhnliche Gummi arabicum (Senegal etc.) als eine Verbindung zu betrachten sei, die ihre eigenthümlichen Eigenschaften den Verbindungen des Arabins mit Kalk, Kali etc. zu verdanken habe, aus dem nur aufgequollenen Arabin durch Behandlung mit Kalkwasser eine dem gewöhnlichen Gummischleim ähnliche sauer reagirende Flüssigkeit darzustellen. Eine hinreichende Menge des unlöslichen, sauer reagirenden Arabins versetzte ich daher mit so viel Kalkwasser, bis die Flüssigkeit eben alkalische Reaction angenommen hatte und liess kurze Zeit in gelinder Wärme stehen. Sehr bald zeigte die Masse wieder saure Reaction; den gebildeten Schleim trennte ich darauf durch Coliren von dem überschüssigen ungelösten Arabin und fällte aus dieser Lösung die Kalkverbindung durch Alkohol.

Die auf diese Art erhaltene Masse löste sich nach dem Trocknen mit Leichtigkeit in Wasser zum Schleim auf; dieser zeigte deutlich saure Reaction und war als Klebmittel vortrefflich, so dass er sich auch in dieser Eigenschaft vom gewöhnlichen Gummischleim nicht unterscheiden liess.

In der bei 100° getrockneten Verbindung wurde die Kalkbestimmung durch einfaches Glühen und Ueberführen des erhaltenen Aetz- und kohlensauren Kalks in schwefelsauren bewerkstelligt.

0,246 Grm. gaben 0,0128 Grm. CaO, SO_3, entsprechend 2,14 p. C. CaO.

0,267 Grm. gaben 0,014 Grm. CaO, SO_3, entsprechend 2,15 p. C. CaO.

Eine zweite Verbindung mit Kalk wurde auf dieselbe Art wie die erste dargestellt, mit dem Unterschiede aber, dass das Kalkwasser genau bis zur sauren Reaction zugesetzt wurde. Die aus dem colirten Schleim durch Alkohol gefällte Verbindung löste sich ebenfalls mit Leichtigkeit in Wasser, die Lösung war von Gummischleim nicht zu unterscheiden, zeigte aber neutrale Reaction.

Die Analyse zeigte einen etwas grössern Kalkgehalt als wie die erste, sauer reagirende Verbindung.

0,4137 Grm. bei 100° getrocknet gaben auf gleiche Art wie die vorige behandelt 0,0252 Grm. CaO,SO_3, entsprechend 2,50 p. C. CaO.

0,1973 Grm. gaben 0,0120 Grm. CaO,SO_3, entsprechend 2,55 p. C. CaO.

Eine dritte Verbindung, die alkalische Reaction zeigte, stellte ich durch heisse Behandlung von aufgequollenem Arabin mit Kalkwasser, bis vollständige Lösung erfolgt war, dar. Die mit Alkohol gefällte Verbindung löste sich in Wasser zum Schleim auf, die Lösung reagirte alkalisch und war als Klebmittel nicht unbrauchbar.

Die Analyse gab folgende Resultate:

1,187 Grm. Arabinkalk gab 0,085 Grm. CaO,SO_3, entsprechend 2,95 p. C. CaO.

0,942 Grm. Arabinkalk gab 0,0675 Grm. CaO,SO_3, entsprechend 2,95 p. C. CaO.

0,5745 Grm. Arabinkalk gab 0,041 Grm. CaO,SO_3, entsprechend 2,924 p. C. CaO.

0,6000 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung, die nach obiger Kalkbestimmung also 0,0177 Grm. CaO und 0,5823 Grm. Arabin enthalten, lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,9450 Grm. Kohlensäure und 0,3435 Grm. Wasser.

0,6590 Grm., entsprechend 0,6396 Grm. Arabin und 0,0194 Grm. CaO, lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 1,042 Grm. Kohlensäure und 0,3775 Grm. Wasser.

Hiernach stellt sich die Formel des Arabins in der Kalkverbindung zu $C_{12}H_{10}O_{10}$ heraus.

I.	II.	Berechnet.
C = 44,30	C = 44,42	C = 44,44
H = 6,54	H = 6,40	H = 6,17
O = 49,16	O = 49,18	O = 49,38

Die Analyse für die Kalkverbindung berechnet giebt folgende Zusammensetzung, wonach mit 6 Aeq. Arabin nahezu 1 Aeq. Kalk verbunden ist.

I.		II.		Berechnet nach d. Formel $6(C_{12}H_{10}O_{10}$ + CaO.	
C	= 43,00	C	= 43,13	C	= 43,20
H	= 6,35	H	= 6,35	H	= 6,00
O	= 47,70	O	= 47,57	O	= 48,00
CaO	= 2,95	CaO	= 2,95	CaO	= 2,80

Um endlich zu sehen, eine wie grosse Menge Kalk das Arabin überhaupt aufzunehmen im Stande ist, kochte ich eine Quantität Arabin mit Wasser und überschüssigem Kalkhydrat, filtrirte die stark alkalische Lösung und fällte mit Alkohol. Die so erhaltene Verbindung war viel schleimiger als die früheren und setzte sich in der alkoholischen Flüssigkeit nur langsam ab. Bei 100° getrocknet löste sie sich leicht in Wasser, die Lösung hatte stark alkalische Reaction und zog Kohlensäure an, wodurch sie sich bald trübte.

0,413 Grm. bei 100° getrocknet gab 0,0855 Grm. CaO, SO_3, entsprechend 8,52 p. C. CaO.

0,3525 Grm. gab 0,0735 Grm. CaO, SO_3, entsprechend 8,58 p. C. CaD.

Im Durbhschnitt enthielt die Verbindung also 8,55 p. C. CaO.

0,4665 Grm. bei 100° getrocknet, entsprechend 0,0398 Grm. CaO und 0,4267 Grm. Arabin, lieferten mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,6920 Grm. Kohlensäure und 0,2400 Grm. Wasser.

Danach die Zusammensetzung des Arabins in dieser Kalkverbindung:

Gefunden.	Berechnet nach der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$.
C = 44,22	C = 44,44
H = 6,24	H = 6,17
O = 49,54	O = 49,38

In dieser Kalkverbindung sind demnach 2 Aeq. Arabin nahezu verbunden mit 1 Aeq. Kalk.

Gefunden.	Berechnet nach d. Formel $2(C_{12}H_{10}O_{10}) + CaO$.
C = 40,45	C = 40,90
H = 5,70	H = 5,68
O = 45,31	O = 45,46
CaO = 8,54	CaO = 7,95

Arabinbaryt.

Eben so wie mit dem Kalk geht auch das Arabin mit dem Baryt verschiedene Verbindungen ein. Die erhaltenen Produkte zeigten in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Kalkverbindungen und enthielten wie diese, je nach Art der Darstellung, verschiedene Mengen Baryt.

Durch Auflösen von aufgequollenem Arabin in Barytwasser, so dass immer etwas Arabin im Ueberschuss war, und Fällen des colirten Schleims mit Alkohol erhielt ich eine Verbindung, die sich nach dem Trocknen leicht in Alkohol löste. Die Lösung reagirte alkalisch, war schleimig und trübte sich nach und nach durch ausgeschiedenen kohlensauren Baryt.

0,6355 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1085 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 11,15 p. C. BaO.

0,642 Grm. gaben 0,107 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 10,93 p. C. BaO.

0,499 Grm. gaben 0,084 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 11,04 p. C. BaO.

Eine zweite Verbindung, auf gleiche Art, aber bei überschüssigem Barytwasser dargestellt, gab folgende Resultate:

0,706 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,189 Grm. BaO, SO_3, entsprechend 17,58 p. C. BaO.

0,342 Grm. gaben 0,091 Grm. BaO,SO_3, entsprechend 17,48 p. C. BaO.

0,306 Grm. gaben 0,083 Grm. BaO,SO_3, entsprechend 17,80 p. C. BaO.

Im Durchschnitt also 17,62 p. C.

0,5365 Grm., enthaltend 0,0945 Grm. Baryt und 0,442 Grm. Arabin, lieferten bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7205 Grm. Kohlensäure und 0,2494 Grm. Wasser.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Arabins in der Barytverbindung ebenfalls $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Gefunden.	Berechnet.
C = 44,45	C = 44,44
H = 6,26	H = 6,17
O = 49,28	O = 49,38

Die Zusammensetzung des Arabinbaryts kommt der Formel $2(C_{12}H_{10}O_{10}) + BaO$ am nächsten.

Gefunden.	Berechnet nach d. Formel $2(C_{12}H_{10}O_{10}) + BaO$.
C = 36,63	C = 36,00
H = 5,16	H = 5,00
O = 40,59	O = 40,00
BaO = 17,62	BaO = 19,00

Arabinkali.

Mit den Alkalien geht das Arabin ebenfalls Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung ein, die von saurer, neutraler und alkalischer Reaction erhalten werden können.

Ich habe von diesen eine Kaliverbindung, die durch Auflösen von aufgequollenem Arabin in reinem kohlensäurefreien Aetzkali und Fällen der erhaltenen schleimigen Flüssigkeit mit Alkohol dargestellt war, analysirt.

Zur Bestimmung des Kalis wurde eine gewogene Menge der bei 100° getrockneten Verbindung geglüht, die möglichst eingeäscherte Masse mit kochendem Wasser gründlich ausgewaschen und in dem erhaltenen Filtrat das Kali durch Titrirung mit Schwefelsäure und Natronlauge, beide von bekanntem Wirkungswerth bestimmt.

1,4136 Grm. Arabinkali enthielten 0,1307 Grm. Kali, entsprechend 9,246 p. C.

2,3087 Grm. enthielten 0,2132 Grm. Kali, entsprechend 9,234 p. C.

0,5880 Grm. Arabinkali, entsprechend 0,0543 Grm. Kali und 0,5337 Grm. Arabin gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,8675 Grm. Kohlensäure und 0,3030 Grm. Wasser.

Das Arabin hat also auch in dieser Verbindung die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$.

Gefunden.	Berechnet.
C = 44,33	C = 44,44
H = 6,30	H = 6,17
O = 49,37	O = 49,38

In dieser Kaliverbindung ist demnach das 1 Aeq. Kali nahezu verbunden mit 3 Aeq. Arabin.

Gefunden.	Berechnet nach d. Formel $3(C_{12}H_{10}O_{10}) + KaO$.
C = 40,24	C = 40,52
H = 5,72	H = 5,63
O = 44,80	O = 45,03
KaO = 9,24	KaO = 8,82

Arabinbleioxyd.

Sehr wenig constant fallen die Bleiverbindungen des Arabins aus. Fällt man eine Auflösung des noch feuchten Arabins in Wasser mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, so entsteht sogleich die gewünschte Verbindung, deren Analyse mir aber zu verschiedenen Zeiten, mit nach ein und derselben Art bereiteten Präparaten, nicht übereinstimmende Resultate gab. Die sorgfältig ausgewaschene und durch Pressen möglichst trocken erhaltene Masse nimmt bei 100° eine schwach gelbliche Farbe an, bräunt sich aber bei 160—180° stark. Nach Peligot soll diese Bleiverbindung bei 180° getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_9O_9 + 2PbO$ haben, sicherlich enthält sie das Arabin nicht mehr im unzersetzten Zustande.

Ich habe drei dieser Bleiverbindungen analysirt, deren Oxydgehalt um 3 p. C. differirte. Das Blei wurde darin nach der Methode von Dulk durch Glühen und Behandlung mit salpetersaurem Ammon als Oxyd bestimmt.

1. Arabinbleioxyd bei einem Ueberschuss von Arabin gefällt.

0,3524 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,1084 Grm. PbO, entsprechend 30,76 p. C.

0,3245 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0990 Grm. PbO, entsprechend 30,50 p. C.

2. Arabinbleioxyd mit einem Ueberschuss von Bleiessig gefällt.

0,2585 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0790 Grm. PbO, entsprechend 30,56 p. C.

0,2450 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,0753 Grm. PbO, entsprechend 30,73 p. C.

Durchschnitt 30,64 p. C.

Zwischen diesen beiden Verbindungen war also kein wesentlicher Unterschied zu bemerken. Die Elementaranalyse zeigte darin das Arabin nach der Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$.

0,6996 Grm. Arabinbleioxyd, enthaltend 0,4853 Grm. Arabin und 0,2143 Grm. PbO, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,7926 Grm. Kohlensäure und 0,2727 Grm. Wasser.

Gefunden.	Berechnet.
C = 44,52	C = 44,44
H = 6,24	H = 6,17
O = 49,23	O = 49,38

Die nächste Formel dieser Bleiverbindung wäre demnach bei 100° $3(C_{12}H_{10}O_{10}) + 2PbO$.

Gefunden.	Berechnet nach d. Formel $3(C_{12}H_{10}O_{10}) + 2PbO$.
C = 30,88	C = 30,46
H = 4,33	H = 4,23
O = 34,15	O = 33,84
PbO = 30,64	PbO = 31,46

Eine andere, auf dieselbe Art dargestellte Bleiverbindung, bei welcher das Auswaschen sehr lange durch Decantation mit Wasser fortgesetzt wurde, gab folgende Resultate:

0,519 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,140 Grm. PbO, entsprechend 26,97 p. C.

0,500 Grm. bei 100° getrocknet gaben 0,135 Grm. PbO, entsprechend 27,00 p. C.

XLV.

Ueber das sogenannte Benzoëoxyd und einige andere gepaarte Verbindungen.

Von

Dr. **K. List** und Dr. **Limpricht.**

Der Königl. Gesellschaft der Wissensch. zu Göttingen wurde am 1. Mai 1854 eine Abhandlung über diesen Gegenstand durch Herrn Hofrath Wöhler vorgelegt, aus welcher wir im Folgenden einen gedrängten Auszug mittheilen:

Vor 9 Jahren wurde von Ettling unter den Destillationsproducten des benzoësauren Kupferoxyds ein krystallinischer Körper aufgefunden, welchem Stenhouse nach seinen Analysen die Formel $C_{13}H_5O_2$ gab, und welcher, da er bei der Behandlung mit Kali — angeblich unter Wasserstoffentwicklung — Benzoësäure lieferte, von Einigen als eine unter der Benzoësäure stehende Oxydationsstufe des Radikals Benzoyl = $C_{14}H_5$, von Andern als das Radikal Benzoyl = $C_{14}H_5O_2$ selbst betrachtet wird. Die Vff. weisen zuerst nach, dass zufolge ihrer Analysen, welche mit denen von Ettling und Will gut übereinstimmen, die empirische Formel des fraglichen Körpers nicht $C_{14}H_5O_2$ sondern $C_{13}H_5O_2$ ist, und zeigen sodann, dass dieselbe verdoppelt werden muss, indem die Zersetzungen des sogenannten Benzoëoxyds beweisen, dass dasselbe *benzoësaures Phenyloxyd* ist: $C_{12}H_5O, C_{14}H_5O_3 = C_{26}H_{10}O_4$. Beim Kochen mit *Kalilauge* wird das Benzoëoxyd zwar nicht angegriffen, wird es aber mit verdünntem Kali in ein Rohr eingeschlossen anhaltend auf 150—160° erhitzt, so löst es sich völlig auf; beim Oeffnen des Rohrs entweicht kein Gas, aus der alkalischen Flüssigkeit wird nun durch Schwefelsäure Benzoësäure ausgeschieden und es erheben sich ölförmige Tropfen von Carbolsäure. Leichter lässt sich diese Zersetzung durch *weingeistiges Kali* bewirken; das Benzoëoxyd löst sich sogleich darin auf und die klare Lösung enthält

carbolsaures und benzoësaures Kali. Eine weingeistige Lösung von *Ammoniak* wirkt in der Siedhitze nicht auf das Benzoëoxyd. Nach dem Erhitzen auf 120° in einem verschlossenen Rohre scheidet sich beim Verdunsten Carbolsäure und Benzamid aus; auch beim Erhitzen in einem Strome von trocknem Ammoniakgas liefert das Benzoëoxyd Benzamid und Carbolsäure. In englischer *Schwefelsäure* löst sich das Benzoëoxyd unter Wärmeentwicklung; aus der Lösung wird durch Wasser Benzoësäure ausgeschieden, während Carbolschwefelsäure gelöst bleibt.

Die durch Kali und Schwefelsäure bewirkte Spaltung haben die Verff. auch an einigen Substitutionsprodukten des benzoësauren Phenyloxyds verfolgt. Durch Behandlung mit flüssigem Brom erhielten sie in Aether und heissem Weingeist lösliche, dendritisch vereinigte Krystallnadeln, welche, wie zahlreiche Analysen von Substanz von verschiedenen Bereitungen zeigten, ein Gemenge der beiden Bromverbindungen $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_9\\Br\end{matrix}\right.O_4$ und $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_8\\Br_2\end{matrix}\right.O_4$ waren. Durch weingeistiges Kali wurde die Substanz leicht in Benzoësäure und Brom- und Bibromcarbolsäure zerlegt; ein entsprechendes Resultat ergab die Behandlung mit Schwefelsäure. Durch Behandeln des Benzoëoxyds mit Chlor hatte Stenhouse eine Chlorverbindung erhalten, deren Zusammensetzung und Verhalten zu Kali er nicht zu deuten wusste; die Verff. weisen nach, dass dieses ebenfalls ein Gemenge zweier Chlorverbindungen gewesen ist. Durch Eintragen von benzoësaurem Phenyloxyd in ein kaltes Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure erhielten die Verff. die Verbindung $C_{26}\left\{\begin{matrix}H_5\\3NO_4\end{matrix}\right.O_4$ als ein farbloses, in Weingeist und Aether selbst in der Wärme wenig lösliches Krystallpulver, welches, wie die Behandlung mit Kali und Schwefelsäure zeigte, nitrobenzoësaures Binitrophenyloxyd ist. Beim Behandeln mit Schwefelammonium entstehen daraus verschiedene noch näher zu untersuchende Produkte. In dem durch Behandeln mit Brom erhaltenen Substitutionsprodukte lässt sich noch 1 At. Wasserstoff durch NO_4 substituiren; hierbei entsteht nitrobenzoësaures Bibrom-

phenyloxyd. In dem nitrobenzoësauren Binitrophenyloxyd kann kein Wasserstoff mehr durch Brom vertreten werden.

Die Verff. stellten anfangs das benzoësaure Phenyloxyd durch trockne Destillation des benzoësauren Kupferoxyds dar, später erkannten sie die von Gerhardt angegebene Bereitungsweise aus Benzoë-Spirsäure als vortheilhafter. Es gelang nicht, aus einem Gemenge gleicher Aequivalente wasserfreier Benzoësäure und wasserfreier Spirsäure das benzoësaure Phenyloxyd darzustellen, und hierin erblicken die Verff. einen Beweis, dass die Benzoë-Spirsäure und mithin auch die übrigen wasserfreien Doppelsäuren Gerhardt's wirklich chemische Verbindungen und nicht, wie es sonst scheinen könnte, nur Gemenge der einfachen Säuren sind.

Bei der Destillation des benzoësauren Kupferoxyds geht ausser benzoësaurem Phenyloxyd, Benzoësäure und Benzin noch ein öliges Produkt über, welches durch oft wiederholte fractionirte Destillation in reine Carbolsäure und ein eigenthümliches, nach Geranium riechendes, bei 260° siedendes Oel zerlegt wurde. Dieses wird durch weingeistiges Kali nicht angegriffen, zerfällt aber beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Carbolsäure und einen festen krystallinischen Körper, welcher aus Weingeist in ausgezeichnet schön irisirenden Blättern krystallisirt. Er ist ein mit dem Naphtalin polymerer Kohlenwasserstoff und wahrscheinlich identisch mit einem der beiden von Chancel bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks erhaltenen Körper $C_{10}H_4$.

Im Eingang ihrer Abhandlung erwähnen die Verff., dass ihrer Ansicht nach eine Reihe von Verbindungen, die man bisher als dem sogenannten Benzoëoxyd analog oder als Aldehyde betrachtet habe, bei näherer Untersuchung als den zusammengesetzten Aetherarten analog zusammengesetzt erkannt werden würden. Am sogenannten Benzoëoxyd haben die Verff. diesen Gesichtspunkt durchgeführt; das von Ettling gleichzeitig mit jenem entdeckte Parasalicyl erscheint, auf dieselbe Weise betrachtet als benzoësaure spirige Säure, denn verdoppelt man seine Formel $C_{14}H_5O_3$, so ist $C_{28}H_{10}O_6 = C_{14}H_5O_3, C_{14}H_5O_3$;

Cahours hat es wirklich aus Chlorbenzoyl und spiriger Säure dargestellt. Wird die Formel des Bittermandelöls verdoppelt, so lässt es sich als eine Verbindung von Benzoësäure mit dem Aether des Benzoëalkohols betrachten; in der That erhielten die Verff. bei der Behandlung von reinem Bittermandelöl mit weingeistigem Kali benzoësaures Kali und ein Oel, welches der von Cannizaro kürzlich entdeckte Benzoëalkohol sein wird. Das dem Bittermandelöl homologe Cuminol wird eine Verbindung von Cuminsäure mit deren Aether sein; die Beobachtungen von Gerhardt und Cahours (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, 67) und den Verfassern vorliegende Versuche bestätigen diese Ansicht. Die Verff. beabsichtigen die angedeuteten Gesichtspunkte weiter zu verfolgen.

XLVI.

Ueber den der Benzoësäure entsprechenden Alkohol.

Das Oel, welches durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf Bittermandelöl entsteht, hat nach Cannizaro (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXVIII, p. 129) die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_2$, siedet bei 204°, ist farblos und schwerer als Wasser und verhält sich durchaus wie ein Alkohol. Demnach ist das Bittermandelöl der Aldehyd dieses Alkohols, und in der That entsteht durch Salpetersäure in gelinder Wärme aus jenem Oel das Bittermandelöl.

Chromsäure oxydirt den Alkohol zu Benzoësäure, rothglühender Platinschwamm bildet daraus ein Oel, leichter als Wasser, wahrscheinlich $C_{14}H_8$. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entsteht eine ätherartige Verbindung, $C_{14}H_7Cl$, welche heftig riecht, zwischen 180—185° siedet, das Licht stark bricht und schwerer als Wasser ist. Kali zersetzt diese Verbindung unter Wiederbildung des Alkohols. Alkoholische Ammoniaklösung wandelt bei gelinder

Wärme die Chlorverbindung in eine neue krystallisirbare Basis um, die einen höhern Schmelzpunkt als Toluidin hat.

Wird der Alkohol in Essigsäure gelöst und das Gemisch mit Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich auf der Oberfläche ein Oel ab, welches die essigsaure Aetherart dieses Alkohols ist, $C_{18}H_{10}O_4$; sie siedet bei 210^0, riecht angenehm aromatisch, ist schwerer als Wasser und zerfällt mit Kalilösung in Essigsäure und ihren Alkohol.

XLVII.
Ein pomologischer Beitrag.

Von

Prof. **Franz Schulze**
in Rostock.

(Aus d. landwirthschaftl. Annalen d. Mecklenb. patriot Vereins, vom Verf. mitgetheilt.)

Die erste Frucht- und Blumen-Ausstellung, welche der Gartenbau-Verein für Rostock im vorigen Herbst veranstaltete, gab Veranlassung, eine grosse Zahl von Obstsorten der hiesigen Gegend beisammen zu sehen. Der in pomologischer Beziehung bei weitem bedeutendste Theil der Ausstellung war das von Herrn Haedge gelieferte reiche und schöne Obstsortiment. Dasselbe gab Zeugniss nicht blos von der Sorgfalt, womit in dem Garten des Ausstellers die Obstkultur seit Jahren gepflegt wird, sondern auch namentlich davon, was in unserem Klima der Obstbau überhaupt zu leisten vermag.

Dass diese Leistungen in dem Vorhandensein zahlreicher und bewährter Sorten hervortreten, mag dem mittel- und süddeutschen Pomologen weniger überraschend sein, wie die Saftigkeit und der Wohlgeschmack aller derjenigen Sorten, welche an das Klima nur mässige Ansprüche machen. Ich scheue mich nicht zu behaupten, dass diese Sorten in der Gegend von Rostock weder im Ertrage, noch in der

Qualität, also in der saftig-aromatischen Beschaffenheit, im Zuckergehalt und in der verminderten Säuremenge, hinter denjenigen zurückbleiben, welche meine Vaterstadt Naumburg oder wohl gar das südliche Deutschland liefert. Da Herr Haedge unserem Gartenbau-Verein einen genauen Bericht über die pomologischen Erfahrungen aus seinem Garten zugesagt hat, und wir hoffen dürfen, den Bericht in diesen Annalen gedruckt zu lesen, so will ich ihm nicht vorgreifen, sondern mich darauf beschränken, zur genaueren Charakteristik des auf unserer Ausstellung gewesenen Obstes einen kleinen Beitrag zu liefern. Obschon derselbe in manchen Beziehungen noch sehr unvollständig ist, so dürfte er doch vielleicht zu umfangreicheren Arbeiten in derselben Richtung Veranlassung geben, und dahin wirken, dass wir endlich einmal bei der Beschreibung der Obstsorten uns nicht mehr mit den blos äussern unmittelbar in's Auge fallenden Merkmalen begnügen, sondern es wenigstens versuchen, eine genauere in Zahlen ausgedrückte physikalisch-chemische Charakteristik hinzuzufügen. Dergleichen Versuche sind anderwärts schon gemacht, stehen aber noch sehr vereinzelt da, und umfassen nur einen kleinen Theil der Aufgabe. Erwähnung verdient besonders ein im Wochenblatt für Land- und Forstwissenschaft 1854 No. 2 erschienener Aufsatz von C. Knauss: Untersuchung verschiedener Aepfel- und Birn-Moste vom Jahre 1853; und aus früherer Zeit eine Mittheilung von Apotheker Berg in Stuttgart über die Dichtigkeit und den Säuregehalt einzelner Aepfel- und Birn-Säfte von den Ernten der Jahre 1826 und 1827.

Die Materialien zu den von mir veranstalteten Untersuchungen verdanke ich Herrn Haedge, welcher mir mit freundlicher Bereitwilligkeit das ganze von ihm ausgestellt gewesene Sortiment zur Verfügung stellte. Die Untersuchung selbst hat unter meiner Leitung der Stud. pharm. Herr Scheven aus Malchin ausgeführt. Was die Obst-Arten betrifft, so beschränkten wir uns auf Aepfel, da von den ausgestellten Birnen-Sorten der grösste Theil bereits überreif geworden. Nur der *Ambrosia-Birne* (s. d. Tabelle) war ein Versuch gewidmet.

1) Die erste Untersuchungsreihe betraf das *specifische Gewicht*. Ueber dieses lag bisher so gut wie noch gar keine Kenntniss vor, und es sind darüber im gewöhnlichen Leben nicht einmal entfernt annähernd richtige Vorstellungen verbreitet, so dass die meisten Personen meiner Bekanntschaft sich sogar darüber wunderten, wenn sie erfuhren, dass alle Aepfel, selbst diejenigen mit dem festesten Fleische, und alle Theile eines Apfels, auf dem Wasser schwimmen. Noch unerwarteter erschien die genauere Angabe des nicht einmal die trockenen Hölzer übertreffenden specifischen Gewichtes. Dasselbe geht herunter bis 0,74 (*Paternoster-Apfel*) und steigt bis etwas über 0,90 (*Borsdorfer, Zwiebel-Reinette, rother Pigeon*). Als durchschnittliches specifisches Gewicht der meisten Aepfel-Sorten möchte ohngefähr 0,83 anzunehmen sein. Jedermann wird sogleich an den mit Luft erfüllten Theil des Kernhauses denken, wenn von der Ursache die Rede ist, durch welche die so bedeutende Verschiedenheit im specifischen Gewichte des ganzen Apfels und demjenigen der die festen Theile eines Apfels bildenden organischen Substanzen bedingt ist. Das wirkliche specifische Gewicht der (ein Continuum bildend gedachten) trocknen Substanz beträgt 1,47; der Procentgehalt des Apfels an trockner Substanz ist durchschnittlich = 15. Hieraus würde sich, wenn die Aepfel frei von Luft wären oder nur aus Wasser und trockner Substanz beständen, ihr specifisches Gewicht berechnen zu 1,07. Da dasselbe aber nur 0,83 beträgt, so müssen 31,1 p. C. an dem Volumen des ganzen Apfels für lufterfüllten Raum gelten. Dass der lufterfüllte Raum des Kernhauses aber bei weitem nicht so viel ausmacht, lehrt der Augenschein, und wird noch genauer bestätigt nicht blos durch eine Vergleichung der vom Kernhause eingeschlossenen Luftmenge mit dem kubischen Inhalte des ganzen Apfels, sondern auch besonders dadurch, dass die vom Kernhause getrennten Apfelstücke ein von demjenigen des ganzen Apfels nur wenig abweichendes specifisches Gewicht besitzen. Dasselbe ist bei dem Blüthentheile und nächstdem beim Stengeltheile des Apfels am grössten, bei den Seitentheilen am kleinsten. Was den mittleren, das unverletzte Kernhaus einschliessenden Theil des Apfels

betrifft, so ist dessen specifisches Gewicht bald grösser, bald kleiner als dasjenige des ganzen Apfels. Die Seitentheile zeigen immer ein geringeres specifisches Gewicht, wie der ganze Apfel, so dass hier also das Fleisch am meisten Luft einschliesst. Eine Vergleichung des spec. Gewichtes der verschiedenen Aepfelsorten mit den obigen Eigenschaften derselben lehrt, dass im Allgemeinen die grössere Festigkeit des Fleisches, die festere feinzellige Structur, dem grösseren specifischen Gewichte entspricht.

Die Ermittlung des specifischen Gewichts geschah auf zweifache Weise; einmal, indem ein Glasgefäss mit einer zum Hineinbringen der Aepfel hinreichend weiten Mündung mit den zu prüfenden Aepfeln gefüllt, und das Gewicht der letzteren mit dem Gewichte des Wassers verglichen wurde, welches neben den Aepfeln in dem Gefässe Platz hatte. Das zu den Versuchen dienende Glasgefäss fasste 7475 Grm. Wasser*). Es gingen beispielsweise hinein von einer Aepfelsorte 3063 Grm., und blieb daneben Platz für 3798 Grm. Wasser; durch 3063 Grm. Aepfel wurden also 3677 Grm. Wasser verdrängt, wonach sich das spec. Gewicht der Aepfel berechnet = 0,833. Die andere Methode der specifischen Gewichts-Bestimmung benutzt ein meines Wissens bei diesen Versuchen zuerst angewandtes Princip: es wurde nämlich an jedem Apfel, nachdem sein absolutes Gewicht ermittelt war, eine Quantität Bleidraht befestigt, welche gerade genügte, ihn so zu belasten, dass er weder aus dem Wasser hervorragte, noch untersank, also das specifische Gewicht des Wassers (von 12° C.) erreichte. Das Gewicht des hiezu erforderlichen Bleidrahtes in Verbindung mit dem specifischen Gewicht des letzteren und dem absoluten Gewicht des Apfels waren die erforderlichen Zahlenwerthe, um das specifische Gewicht des Apfels zu

*) Die Temperatur wurde bei diesen durch Ungunst der umgebenden Bedingungen etwas beeinträchtigten Versuchen leider nicht gehörig berücksichtigt; der hieraus hervorgehende etwaige Fehler aber kann auf das Resultat keinen die zweite Decimalstelle tangirenden Einfluss üben, da höchstens Schwankungen von 1 bis 2 Centesimal-Graden, nämlich zwischen 12° und 14° C., stattfinden konnten.

berechnen. Wenn z. B. ein Apfel von 100 Grm. Gewicht 20,97 Grm. Bleidraht von 11,11 specifischem Gew. braucht, um bis zum beginnenden Untersinken im Wasser beschwert zu werden, so berechnet sich daraus das specifische Gew. des Apfels zu 0,839. Vergleicht man die nach beiderlei Methoden gefundenen Resultate, wie sie in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt sind, so zeigt sich allerdings keine vollständige Uebereinstimmung; die Differenz erklärt sich aber leicht daher, dass bei einer und derselben Apfelsorte selbst verschiedene Exemplare noch unter einander Differenzen von einiger Erheblichkeit zeigen, namentlich bei ungleicher Grösse und ungleichem Grade der Reife.

2) Die zweite Untersuchungsreihe galt dem *Verhältniss des Wassers zur trocknen Substanz.* Als extremste Gegensätze standen sich hierin gegenüber der *weisse Stettiner Apfel* mit 12,93 und der *Borsdorfer* mit 21,10 p. C. trockner Substanz. Die Vergleichung dieses Verhältnisses mit dem specifischen Gewichte zeigt einen gewissen, aber nicht durchgreifenden Zusammenhang; oft ist sogar das Verhältniss ein umgekehrtes. Die darauf bezüglichen Zahlen der Tabelle haben einen um so grössern Werth, als von den einzelnen Apfelsorten dieselben Exemplare, an welchen mittelst des Bleidrahtes das specifische Gewicht bestimmt worden war, noch zur Ermittlung der trocknen Substanz verwendet wurden. *Das Verfahren zur Bestimmung der trocknen Substanz* bestand einfach darin, dass der gewogene Apfel mit einem scharfen Messer in feine Scheiben geschnitten wurde, diese auf einen Zwirnsfaden gereiht in der Nähe des geheizten Ofens hingen, bis sie beinahe trocken waren, und zuletzt im Luftbade bei einer Temperatur von 110° C. vollständig ausgetrocknet wurden, um nachher wieder gewogen zu werden.

3) Der dritte Theil der vergleichenden Versuche bezog sich auf *die Beschaffenheit des Saftes.* Die Menge desselben oder das relative Quantum der löslichen Bestandtheile des Apfels zu den unlöslichen, so wie der Zuckergehalt des Saftes, blieb einstweilen unermittelt. In dem *Concentrationsgrade* zeigte der Saft der verschiedenen Apfelsorten so ge-

ringe Unterschiede, dass mit wenigen Ausnahmen das spec. Gewicht nur in der dritten Decimalstelle differirte. Dasselbe schwankte zwischen **1,020** und **1,027**; unter **20** Apfelsorten waren nur **2**, bei welchen das spec. Gewicht über **1,03** stieg, und zwar bei der *französischen grauen Reinette* auf **1,037** und bei der *Zwiebel-Reinette* auf **1,033**. Der *Säuregehalt des Saftes* wurde durch verdünnte Ammoniakflüssigkeit ermittelt, welche durch ein abgewogenes Quantum krystallisirte Weinsteinsäure titrirt war. Der Gehalt dieser Ammoniakflüssigkeit an wasserfreiem Ammoniak betrug **0,980** p. C., und die nach der volumetrischen Methode bestimmte Säure des Saftes wurde so berechnet, als wäre es krystallisirte Weinsteinsäure. Von **20** Apfelsorten zeichnete sich der Saft der *grossen Rambour* durch den geringsten Säuregehalt, nämlich **0,481** p. C., derjenige der *Zwiebel-Reinette* durch die meiste Säure, nämlich **1,129** p. C. aus.

Was die Zusammensetzung *der von dem Apfel-Parenchym eingeschlossenen Luft* betrifft, so hoffe ich, hierüber bald diejenige Auskunft geben zu können, welche den gegenwärtigen vervollkommneten eudiometrischen Methoden der Untersuchung von Gasarten entspricht. Wider Erwarten fand ich den Kohlensäuregehalt dieser Luft weit zurückstehend gegen die Gesammtmenge des Gases. Der grösste Theil des letztern bestand aus Stickstoffgas, und auch die Sauerstoffquantität fand ich geringer, als in der atmosphärischen Luft.

In den nachstehenden Tabellen sind sämmtliche aus der Untersuchung hervorgegangenen Zahlenwerthe zusammengestellt, und es bedürfen dieselben nach den obigen Erläuterungen weiter keines besonderen Commentars.

Tab. I.

Aepfel- resp. Birnen-Sorte.	1 Gefäss von 7475 Grm. Aq. fasste Aepfel an Grm.	Entsprech. Volum. Aq. wiegt Grm.	Spec. Gewicht berechnet.	1000 Gewthl. erfordern Blei.	Berechn. spec. Gew. Bleidraht = 11,110.	1000 Gewthl. liefern trockne Substanz.	Spec. Gewicht des Saftes.	1000 Gewthl. Saft sättigen Ammoniak von 0,980 p.C. NH^3	1000 Gewthl. Saft Aq. frei NH^3	1000 Gewthl. Saft enthalten Säure berechn. als $\overline{T}$.
Paternoster-Apfel	2962	3719	0,796	382,4	0,741	135,5	1,020	185,7	—	8,07
Grüne Reinette	2977	3621	0,822	—	—	—	—	—	—	—
Rother Kantapfel	2978	3688	0,807	—	—	—	—	—	—	—
Calville rouge d'hiver	2994	3703	0,808	—	—	—	—	—	—	—
Gold-Reinette (Holländ.)	3060	3570	0,857	—	—	—	—	—	—	—
Weisser Kantapfel	3063	3677	0,833	—	—	—	—	—	—	—
Weisser Königsapfel	3088	3801	0,812	313,0	0,778	134,5	1,021	143,0	1,401	6,22
Brauner Winter-Streifling	3078	3802	0,809	209,7	0,839	144,4	1,023	186,6	—	8,08
Gelbe Winter-Calville	3135	3842	0,816	—	—	—	—	—	—	—
Prinzapfel (Berliner)	3199	3997	0,800	325,6	0,771	148,4	1,024	193,0	—	8,39
Graue Reinette (Deutsche)	3203	3845	0,807	—	—	—	—	—	—	—
Herbst-Gold-Reinette	3215	3797	0,846	236,4	0,821	—	—	—	—	—
Winter-Grand-Richard	3246	4022	0,807	—	—	—	—	—	—	—
Grüner Winter Königs	3260	3857	0,843	203,3	0,843	133,8	1,020	173,0	—	7,52
Braunrother Himbeer	3253	3940	0,826	—	—	—	—	—	—	—
Graue Reinette (Franz.)	3247	3791	0,830	149,5	0,880	189,0	1,037	246,6	—	10,70
Grosser Rambour	3321	3986	0,833	314,5	0,777	153,7	1,024	112,8	1,105	4,81
Weisser Tafftapfel	3323	4063	0,817	326,3	0,770	140,3	1,022	158,0	—	6,87
Grafensteiner	3363	3967	0,847	254,3	0,810	156,6	1,028	178,7	—	7,54

Aepfel- resp. Birnen-Sorte.	1 Gefäss von 7475 Grm. Aq. fasste Aepfel an Grm.	Entsprech. Volum. Aq. wiegt Grm.	Spec. Gewicht berechnet.	1000 Gewthl. erfordern Blei.	Berechn. spec. Gew. Bleidraht = 11,110.	1000 Gewthl. liefern trockne Substanz.	Spec. Gewicht des Saftes.	1000 Gewthl. Saft: sättigen Ammoniak von 0,980 p.C. NH_3	1000 Gewthl. Saft: Ap. frei NH_3	1000 Gewthl. Saft: enthalten Säure berechn. als $\bar{T}$.
Rothe Reinette	3338	3833	0,870	165,8	0,867	138,8	—	—	—	—
Eisapfel (Bunter Stettiner)	3360	3897	0,836	190,2	0,852	164,1	1,027	257,0	—	11,17
Weisser Franz. Trauben-Apfel	3336	4101	0,813	341,9	0,761	174,1	1,027	163,3	—	7,09
Römischer Pigeon	3370	4042	0,833	325,3	0,771	133,5	1,027	180,0	—	7,83
Weisser Stettiner	3380	3907	0,865	191,3	0,851	129,3	1,025	211,0	—	9,17
Krummstiel	3398	3946	0,861	182,7	0,857	143,6	1,024	153,0	—	6,62
Gelbe Winter-Reinette	3410	3889	0,876	—	—	—	—	—	—	—
Gold-Pipping	3492	3923	0,890	184,4	0,855	196,8	—	—	—	—
Trauben	3620	4183	0,865	182,4	0,857	153,1	—	—	—	—
Borsdorfer	3638	4040	0,900	128,1	0,895	211,0	—	—	—	—
Zwiebel-Reinette	3728	4137	0,901	143,3	0,884	157,6	1,033	266,6	2,61	11,29
Rother Pigeon	3730	4065	0,915	238,5	0,823	157,0	—	—	—	—
Holländischer Trauben-Apfel	—	—	—	238,5	0,823	157,0	1,025	254,0	—	11,12
Citronen-Winter Apfel	—	—	—	231,8	0,827	137,3	1,020	193,3	—	8,39
Ambrosia-Birne	—	—	—	261,8	0,809	162,8	1,024	245,0	—	10,68
Klóckapfel (Holländ.)	—	—	—	345,2	0,763	140,6	1,027	210,0	—	9,13
Stettiner rother Winter-Apfel	—	—	—	177,4	0,860	158,7	1,028	206,6	—	8,96
Rosenhäger	—	—	—	259,9	0,808	—	—	—	—	—

Tab. II.

Aepfel- resp. Birnen-Sorten.	1000 Gewthl. liefern trockn. Rückstand.	erfordern an Blei.	Spec. Gewicht berechnet Pb = 11,110.
Pfundapfel (Rambour)	153,7	314,5	0,777
Seitenstück	—	326,9	0,770
Stengel	—	208,0	0,840
Blüthe	—	180,6	0,858
Häuschen	—	209,0	0,839
Kopfapfel	144,8	326,7	0,770
Häuschen	—	240,6	0,818
Blüthe	—	239,7	0,819
Stengel	—	282,3	0,795
Seitenstück	—	375,0	0,746
Grüner Königs-Winter-Apfel	—	—	0
Häuschen	—	271,5	0,801
Blüthe	—	191,1	0,851
Stengel	—	241,6	0,837
Seitenstück	—	249,5	0,809
Traubenapfel (Holländ.)	157,0	232,4	0,826
Häuschen	146,4	227,2	0,831
Blüthe	163,7	160,2	0,872
Stengel	156,2	234,4	0,824
Seitenstück	157,2	337,0	0,765
Ambrosia-Birne	162,8	187,0	0,854
Häuschen	148,4	138,7	0,892
Blüthe	175,5	122,4	0,901
Stengel	167,2	196,7	0,849
Seitenstück	163,0	240,0	0,822
Stettiner weisser Winter-Apfel	129,3	201,0	0,847
Häuschen	128,9	233,4	0,826
Blüthe	135,7	130,6	0,895
Stengel	128,7	169,8	0,867
Seitenstück	127,2	221,9	0,833

XLVIII.
Ueber einige Umwandlungsprodukte des Kreatins.

Von

Dessaignes.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 839.)

Wird Quecksilberoxyd mit einer wässrigen Lösung von Kreatin oder Kreatinin erhitzt, so greift es die letzteren an. Man bemerkt einen Geruch, welcher den bei der trocknen Destillation des Kreatins sich bildenden Produkten eigenthümlich und nach Chevreul dem Phosphorgeruch ähnlich ist. Es entweicht Kohlensäure ohne eine Spur Ammoniak; das Quecksilberoxyd wird theilweise reducirt. Das Hauptprodukt, das sich hierbei bildet, ist ein krystallinischer Körper, den ich vor einiger Zeit in Folge seiner alkalischen Reaction als ein neues Alkaloid bezeichnet habe. Ich habe ihn auf's Neue einer Prüfung unterworfen; die mit Kreatinin erhaltenen Krystalle sind nicht homogen. Durch Behandeln mit Alkohol und wiederholtes Umkrystallisiren erhielt ich endlich 1) Krystalle, die schwer in Wasser, schwerer noch in Alkohol löslich waren, sich gegen Reagenspapier neutral verhielten, bei 100° efflorescirten und die ich ihren Eigenschaften nach als Kreatin erkannte; 2) eine grosse Menge abgeplatteter, parallel und dachziegelartig aneinander gelagerter Prismen. Kreatin gab, wenn das Quecksilberoxyd in hinreichendem Ueberschusse angewendet wurde, nur die letzteren Krystalle.

Dieselben sind in Wasser leicht löslich, besitzen einen unangenehmen Geruch, werden bei 100° trübe und verlieren Wasser. Beim Erhitzen auf Platinblech geben sie denselben Geruch wie das Kreatin. Lakmuspapier wird von ihnen schwach gebläut. In der Kälte mit Kali behandelt verbreiten sie keinen Ammoniakgeruch. Lösungen von Chlorbaryum, Chlorcalcium, salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd werden gefällt. Dieser letztere

Niederschlag gab, gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, Oxalsäure. Was ich also für ein Alkaloid hielt, ist das oxalsaure Salz einer starken Base. Ich isolirte diese Base, indem ich das oxalsaure Salz mit einem sehr geringen Ueberschuss reiner Kalkmilch erwärmte und filtrirte. Beim Verdampfen in Vacuum erhielt ich eine farblose Masse mit krystallinischer Oberfläche; dies rührte vielleicht daher, dass das Alkali Kohlensäure, die es stark anzieht, absorbirt hatte. Diese Substanz ist deliquescirend und besitzt einen sehr ätzenden, zugleich ammoniakalischen Geschmack. Beim Erhitzen auf Platinblech verflüchtigt sie sich fast vollständig unter Verbreitung eines sehr starken Geruchs nach verbranntem Kreatin. Sie treibt in der Kälte Ammoniak aus den Ammoniaksalzen aus und bringt in Chlorbaryum- und Chlorcalciumlösungen reichliche Niederschläge hervor, die sich in viel Wasser und ohne Aufbrausen in schwacher Essigsäure lösen. Jene Substanz fällt ferner Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und Eisenchlorür. Die Niederschläge lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Salpetersaures Silberoxyd fällt sie gelblich-weiss, sie löst Silberoxyd und Chlorsilber auf; Quecksilber-, Blei- und Kupfersalze werden ebenfalls von ihr niedergeschlagen.

Aus dem oxalsauren Salze dieses Alkalis kann man mittelst Chlorcalcium, salpetersaurem und schwefelsaurem Kalk leicht krystallisirte Salze erhalten, die schwach alkalisch reagiren. Die Chlorverbindung giebt mit Platinchlorür, wenn die Lösungen concentrirt sind, nach einiger Zeit sehr schöne orangegelbe Rhomboëder eines Doppelsalzes; dasselbe krystallisirt, wenn man es wieder löst, beim Erkalten oft in abgeplatteten, parallel an einander gelagerten Prismen. Die gefärbten Mutterlaugen, welche man bei Bereitung des oxalsauren Salzes erhält, reagiren stark alkalisch. Befreit man sie durch Chlorcalcium von der Oxalsäure, so geben sie mit Platinchlorür behandelt eine beträchtliche Menge des eben erwähnten Doppelsalzes.

Das aus Kreatin dargestellte oxalsaure Salz verlor bei 100° 13,25 p. C. Wasser. Die Menge des aus demselben Salze erhaltenen oxalsauren Kals entsprach 38,41 p. C.

C_2HO_4. Durch die Verbrennung ein Mal mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, das andere Mal mit Natronkalk fand ich, dass das bei 100° getrocknete Salz enthält:

C	30,90 p. C.
H	6,93
N	35,05

Das aus Kreatinin dargestellte Salz verlor bei 100° 13,34 p. C. Wasser und getrocknet enthielt es:

C	30,98 p. C.
H	7,27
N	35,43

Das wasserhaltige oxalsaure Salz, entsprechend der Formel:

$$C_4H_7N_3, C_2HO_4, H_2O_2,$$

muss bei 100° 13,23 p. C. Wasser verlieren und enthält 38,14 Oxalsäure mit 1 Aeq. Hydratwasser. Das bei 100° getrocknete Salz, entsprechend der Formel:

$$C_4H_7N_3, C_2HO_4,$$

muss enthalten:

C	30,50
H	6,77
N	35,59

Auch das Platindoppelsalz habe ich vollständig analysirt:

Gefunden.		Berechnet.	
C	8,77	C_4	8,60
H	3,03	H_8	2,87
N	14,85	N_3	15,05
Cl	38,71	Cl_3	38,18
Pt	35,19	Pt	35,30
			100,00

Die Zusammensetzung dieser merkwürdigen Basis entspricht demnach der Formel $C_4H_7N_3$. Es handelt sich jetzt darum, über die Constitution derselben Aufschluss zu gewinnen. Man kann das Kreatin als eine gepaarte Verbindung von Sarkosin mit Harnstoff minus Wasser betrachten; eben so scheint die neue Basis eine Verbindung von Methylamin mit Harnstoff minus Wasser zu sein:

$$C_4H_7N_3 + H_2O_2 = C_2H_4N_2O_2 + C_2H_5N.$$

Wird diese Base, die man Methyluramin nennen könnte, mit einer Barytlösung erhitzt, so zersetzt sie sich; es entweicht Ammoniak, und zugleich nimmt man einen Geruch nach Häringslake wahr. Das geglühte Platindoppelsalz verbreitet den Geruch nach Trimethylamin. Das Sarkosin kann man als Glycollmethylamin minus Wasser betrachten und es verhält sich ohne Zweifel zu dem Glycollmethyl-

amid wie der Leimzucker zum Glycollamid. Die Elemente der Glycollsäure in dem Kreatin werden durch das Quecksilberoxyd zu Oxalsäure, Kohlensäure und Wasser oxydirt, wie dies folgende Gleichung ausdrückt:

$$C_8H_9N_3O_4 + O_5 = C_4H_7N_3, C_2HO_4 + C_2O_4 + HO.$$

Auch über die Constitution des Kreatins habe ich einige Aufklärung zu gewinnen gesucht, indem ich dasselbe der Einwirkung der salpetrigen Säure unterwarf, und es ist mir gelungen, an diesem Körper eine Eigenschaft zu entdecken, welche Liebig bei seiner schönen Untersuchung entgangen ist. Das Kreatin unterscheidet sich zwar vom Leimzucker und andern ähnlichen Körpern dadurch, dass es unfähig ist, sich mit Metalloxyden zu verbinden; allein es gleicht diesem darin, dass es mit Säuren krystallinische Verbindungen giebt, die stark sauer reagiren. Leitet man einen raschen Strom salpetrigsauren Gases in Wasser, das überschüssiges Kreatin ungelöst enthält, so löst es sich ziemlich schnell, und darauf bildet sich eine grosse Menge kleiner, glänzender Krystalle. Löst man dieselben in heissem Wasser, so erhält man beim Erkalten leicht dicke, kurze Prismen, die ein Nitrat des Kreatins sind. Ihre Lösung, die sehr sauer schmeckt, wird durch Ammoniak reichlich gefällt. Der in heissem Wasser gelöste Niederschlag giebt beim Erkalten kleine Prismen, die bei 100° effloresciren; ihre Lösung verhält sich gegen Reagenspapier neutral und fällt weder Quecksilberchlorid, noch Zinkchlorür, noch salpetersaures Silberoxyd.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle gab:

C	36,77	p. C.
H	7.13	
N	32,18	

Das wasserfreie Kreatin enthält:

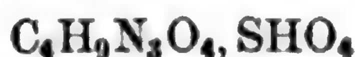
C	36,64
H	6,87
N	32,06

Auch habe ich die Salpetersäure des Nitrats des Kreatin bestimmt, und 32,36 p. C. Monhydrat der Salpetersäure erhalten. Die Formel:

$$C_8H_9N_3O_4, NHO_6$$

verlangt 37,47 NHO_6. Dieselbe Verbindung habe ich erhalten, indem ich 1,057 Grm. krystallisirtes Kreatin in

titrirter Salpetersäure löste, welche 0,447 Grm. NHO_5 enthielt und bei 30° verdampfte. Die Krystalle waren homogen und wogen 1,373 Grm. Nach der Berechnung sollten sie 1,376 wiegen. Das schwefelsaure und das salzsaure Kreatin bilden schöne Prismen, die löslicher aber eben so wenig deliquescirend sind, als das Nitrat. Man kann sie auch durch directe Vereinigung des Kreatins mit titrirten Säuren und Verdunsten bei 30° oder im Vacuum erhalten. Ich habe aus demselben Kreatin, das frei von jeder Spur Kreatinin war, abgeschieden und sie auch durch Synthese bestimmt. Ihre Formeln sind:



$$C_4H_9N_3O_4, SHO_4$$

und

$$C_4H_9N_3O_4, ClH.$$

Leitet man durch die Lösung des Nitrats des Kreatins einen Strom salpetrigsaurer Dämpfe, so entweicht viel Gas; doch bildete sich, wie lange auch die Reaction fortgesetzt wurde, keine stickstofffreie Säure. Neutralisirt man das Produkt mit Kali, entfernt den grössten Theil des Salpeters durch Krystallisation, fügt dann salpetersaures Silberoxyd hinzu, so erhält man Krystalle, die in heissem Wasser löslich sind, und nach mehrfachem Umkrystallisiren lange, weisse, am Licht etwas gelb werdende Nadeln bilden. Dieses Salz ist eine Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd mit einem neuen Alkaloid. Beim Glühen verbreitet es einen Geruch nach Häringslake. Es enthält:

C	16,29	p. C.
H	2,37	
Ag	47,97	

Dies entspricht der Formel:

$$C_6H_5N, NAgO_6.$$

Dieses Salz gab bei der Zersetzung mittelst Salzsäure ohne Ueberschuss an Säure das Nitrat des Alkaloids, welches es enthält. Dies Nitrat krystallisirt in einer fasrigen Masse oder in kleinen Prismen; es besitzt einen sehr sauren Geschmack. Mit Quecksilberchlorid giebt es ein in langen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, aus welchem man die organische Base isoliren kann; um jedoch die Untersuchung derselben fortsetzen zu können, muss ich mir zuvor neue Mengen Kreatin darstellen.

XLIX.
Untersuchung von Braunkohlen.

J. Seeland theilt die Resultate der Untersuchung von verschiedenen Braunkohlen mit (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt I. No. 4, p. 609), welche wir in nachfolgender Tabelle wieder geben:

	Spec. Gew.	Wasserverlust b. 100° p. C.	Wasseranziehung d. b 100° getrockn. nach ¼ St.	½ St.	1 St.	12 St.	24 St.	in p.C.
I.	1,306	26,15	1,7	3,9	7,1	13,3	18,8	—
II.	1,413	22,54	3,5	4,7	5,3	9,6	12,7	—
III.	1,364	25,15	5,5	6,0	8,4	14,9	15,9	—
IV.	1,32	6,57	1,5	3,0	3,7	6,4	6,6	—

	Elementarnalyse. C	H	O	Asche.	Coaksausbeute bei langsamer	schnell. Erhitz.
I.	53,79	4,26	26,37	15,58	54,7	52,9
II.	49,58	3,84	27,24	19,34	63,7	59,86
III.	57,71	4,49	25,26	12,54	54,36	52,27
IV.	69,66	4,29	19,13	6,92	60,93	58,66

	Schwefelgehalt in p. C. der Kohlen	der Coaks	Verlust b. d. Ausziehen der Kohlen mit Wasser	m. Kalilauge	m. Aether (braune Harzmasse)	Heizkraft der Kohlen aus d. Anal. berechnet	nach Versuchen mit PbCl + Pb	d. Coaks
I.	0,985	1,58	1,02	9,3	2,52	4421	3621	5339
II.	4,56	5,93	0,25	3,5	1,29	3969	3498	4631
III.	3,12	3,23	—	4,0	1,55	4813	4053	5296
IV.	1,71	1,97	—	0,3	0,713	5878	4933	6377

I. ist Braunkohle von *Wildshut* mit vollkommener Holztextur, dunkelbraun bis schwarz, Längenbruch fasrig, Querbruch flach muschlig, vielfach zerklüftet senkrecht auf und parallel mit der Richtung der Faser.

II. Braunkohle von *Thallern* mit deutlicher Holztextur, dunkelbraun bis schwarz, Bruch blättrig und muschlig, enthält viel eingesprengten Schwefelkies, zerklüftet weniger als die vorige.

III. Braunkohle von *Gloggnitz*, mit vollkommener Holzstructur, muschligem Bruch, stark geklüftet.

IV. Braunkohle von *Grünbach*, Pechkohle, ohne erkennbare Holzstructur; feinfaseriges Gefüge, bricht senkrecht darauf. Enthält viel eingesprengten Schwefelkies.

L.
Die Herkules-Bäder im Banat.

Fr. Ragsky theilt eine Analyse der alten berühmten schon von den Römern benutzten Quellen mit (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt II. No. 2, pag. 93), welche er theils an Ort und Stelle ausgeführt hat, theils im Laboratorium des Josephinums in Wien.

Die Herkulesbäder liegen 1 Meile von Mehadia, $2^1/_2$ M. von Orsova im wallachisch-illyrischen Grenzregiment, im Csernathal. Die mehr oder weniger heissen Quellen entspringen theils aus einem grauen Kalkstein, theils aus der Schieferformation. Von 14 Quellen werden nur 8 benutzt. Sie enthalten vorherrschend Chlormetalle, wie dies schon Zimmermann 1817 nachwies, Spuren von Jod- und Brommetallen, sind aber bemerkenswerth durch ihren Reichthum an Schwefelwasserstoff, der sie den Aachner Mineralquellen noch voranstellt. Nur das Herkulesbad ist frei von Schwefelwasserstoff. Dass die Entstehung des Schwefelwasserstoffs in diesen Quellen auf Reduction schwefelsaurer Salze (Gyps) durch faulende organische Substanzen (Kohlenlager) und Zersetzung des Schwefelmetalls durch Kohlensäure beruhe, scheint dem Verf. sehr wahrscheinlich, weil mehre der Quellen zugleich ziemlich reich an Grubengas sind.

Einige der Thermen sind ziemlich constant in ihrer Temperatur, andere hängen sehr vom Einfluss der Tagewässer ab.

Die Bestimmung des Grubengases geschah durch Absorption mittelst Chlor, nachdem zuvor die Kohlensäure durch Kali weggenommen war und der Stickstoff ergab

sich als Rückstand. Die übrigen Bestandtheile wurden wie gewöhnlich ermittelt. Beim Abdampfen scheidet sich etwas kohlensaurer Kalk und Magnesia aus.

Die Zusammensetzung war in **16** Unzen an Wiener Gran:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
NaCl	10,779	7,187	9,916	6,855	31,111	25,348	32,503	38,180	40,084	1,394
CaCl	7,800	3,560	5,213	5,911	16,134	16,034	19,245	17,002	19,281	0,346
ĊaS̈	0,645	0,594	0,782	0,580	0,334	0,480	0,643	0,789	0,745	0,980
ĊaC̈	0,364	0,341	0,104	0,629	0,362	0,544	0,420	0,403	0,246	0,140
S̈i	0,142	0,145	0,112	0,249	0,165	0,204	0,578	0,220	0,198	0,135
MgCl	—	—	—	0,981	—	—	—	—	—	—
Br und J	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
	19,730	11,827	16,127	15,205	48,306	42,610	52,989	55,594	60,554	

In **16** Unzen waren Wiener Cubikzoll:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
C̈	0,56	0,48	0,60	0,76	6,62	0,72	0,65	0,60	0,62	0,52
N	0,50	0,59	0,59	0,58	0,58	0,40	0,51	0,53	0,48	0,40
HS	—	Spuren	0,48	0,65—0,1	0,88	0,95	0,70	0,87	0,90	Spur
CH_4	—	—	0,41	0,38	0,49	0,52	0,42	0,40	0,56	—
	1,06	1,07	2,08	—	2,57	2,59	2,28	2,40	2,56	0,92

I. Die *Herkulesquelle* am rechten Cserna-Ufer, aus Kalk entspringend in einer Höhle, aus der sie polternd herabstürzt. Das Wasser ist farblos, geruchlos, von schwach-bitterlich-salzigem Geschmack, trübt sich nach langem Stehen nur wenig. Ist sehr von den Tagewässern beein-

flusst und schwankt daher in der Temperatur zwischen 17—41° C. und im spec. Gew. zwischen 1,0027—1,0010. Das zu obiger Analyse verwendete Wasser war nach lange anhaltend günstiger Witterung geschöpft; Temperatur desselben 40,8° C.; spec. Gew. 1,0027. Liefert 5045 Cub.-F. Wasser in der Stunde.

II. Die *Carlsbrunnquelle* entspringt ebenfalls am rechten Cserna-Ufer und liefert per Stunde 23 Cub.-F. Das Wasser ist klar, hepatisch, trübt sich nach langem Stehen nur wenig, wird nur zum Trinken verwendet. Temperatur zwischen 33—35,5° R. Spec. Gew. 1,0017—1,0021. Das zur Analyse verwendete hatte 1,0019 spec. Gew.

III. Die *Ludwigsquelle* (früher Schindelbad) unter der vorigen. Das Wasser ist klar, hepatisch und salzig, liefert aus 2 Armen in der Stunde 960 Cub.-F. Wird nach langem Stehen trübe unter Schwefelabsatz. Temperatur 36,4° und spec. Gew. 1,0024. Schwankt auch etwas in beiden.

IV. Die *Carolinenquelle* (früher kühles Gliederbad), nahe an der steinernen Brücke am rechten Cserna-Ufer. Liefert 180 Cub.-F. in der Stunde. Frisch geschöpft klar, hepatisch riechend, von ekelhaft bittersalzigem Geschmack, wird nach einigem Stehen trübe und setzt Schwefel und Kalk ab. Temperatur schwankt zwischen 19,6° und 24,2° R. (nach Zimmermann und Städeler bis 33° R.). Ist sehr beeinflusst von Tagewässern. Das zur Untersuchung genommene Wasser hatte 24° R. nnd 1,002 spec. Gewicht.

V. Die *Kaiserquelle*, ebenfalls auf dem rechten Cserna-Ufer, rechts von der Brücke. Das Wasser ist klar, stark hepatisch, von ekelhaft bitterlichsalzigem Geschmack. Temperatur ziemlich constant 44—44,7° R. Spec. Gew. 1,0052. Liefert 89 Cub.-F. Wasser in der Stunde; gehört zu den stärksten Schwefelquellen Mehadia's.

VI. Die *Ferdinandsquelle* entspringt in einer Höhle hart am Berge. Das Wasser ist klar, schmeckt ekelhaft bittersalzig, riecht stark nach Schwefelwasserstoff. Spec. Gew. des zur Analyse verwendeten Wassers 1,005. Temperatur 43° R.

VII. Die *Augenbadquellen*, 4 an der Zahl, entspringen aus grauem Mergelschiefer am rechten Cserna-Ufer, ihr Wasser ist von gleicher chemischer Beschaffenheit, klar, von ekelhaft bittersalzigem Geschmack und hepatischem Geruch. Spec. Gew. **1,0056—1,0060**. Nur die mittlere Quelle wird benutzt und ist gefasst, die zwei kleinern zeichnen sich durch höhere Temperatur (44,2°—44,9°) und durch eine sehr reichliche Entwicklung von Kohlenwasserstoff aus. Das zur Analyse verwendete Wasser hatte 42,8° R. und **1,0056** spec. Gew.

VIII. Die *schwarze Quelle*, in der Nähe der Francisciquelle. Temperatur 35 — 38°. Spec. Gew. **1,0059**; wird nicht benutzt.

IX. Die *Francisciquelle* am linken Ufer der Cserna an der Strasse nach Mehadia, liefert in der Stunde 93 Cub.-F. klares Wasser von stark hepatischem Geruch und ekelhaft bittersalzigem Geschmack; ist die reichste an Salzen. Spec. Gew. **1,0067**. Temperatur 33,7°—34° R.

X. Die *drei warmen Quellen ober dem Wasserfall* am linken Ufer der Cserna sind die schwächsten unter allen, werden auch nicht benutzt. Das Wasser ist klar, riecht merklich nach Schwefelwasserstoff, schmeckt etwas hepatisch, kaum salzig. Temperatur 35°—36° R. Spec. Gew. **1,0005—1,0006**.

LI.

Analysen verschiedener Kalksteine aus Tyrol.

A. v. Hubert hat eine Anzahl der von Hrn. Trinker in Brixlegg gesammelten Kalke untersucht, die ausser den in nachstehender Tabelle enthaltenen Bestandtheilen noch Spuren von Kali, Natron, Chlor, Phosphorsäure und hier und da auch Schwefelsäure zeigten. (Jahrb. d. geolog. Reichsanstalt I. No. 4, pag. 729.)

	$\dot{Ca}\ddot{C}$	$\dot{Mg}\ddot{C}$	$\dot{Fe}\ddot{C}$	$\dddot{Al}(\dddot{Fe})$	$\dddot{Si}$	$\dot{H}$	$\dot{K},\dot{Na}$	
Feinkörniger Marmor von Predazzo	88,4	10,8	—	—	—	—	—	Spuren von Fe. Mn, Cl, $\ddot{P}$
Marmor von Monzoni im Fassathal	98,0	1,8	—	—	—	—	—	Rückst. 0,4
Marmor vom Hilariberg bei Rattenberg	97,8	1,6	—	—	—	—	—	
Kalk von Taufers	97,8	1,6	—	—	—	—	—	Spuren Fe u. Mn
Bläulicher Marmor von Canzonoli (soll wohl Canzocoli heissen) bei Predazzo	80,8	18,4	0,6	—	—	—	—	Spuren von Mn, Cl, $\ddot{P}$
Oolithischer Kalk von der Cima del Mte. Baldo	98,2	0,8	—	—	—	—	—	Sp. Mn, Fe, $\ddot{P}$ Rückst. 0,8
Dolomit von Val di Ledro	71,0	27,2	—	—	—	—	—	Sp. Mn, Fe, Cl, $\ddot{P}$
Dolomit von Calliano bei Roveredo	57,8	23,8	—	18,0	—	—	—	Sp. Mn, Cl, $\ddot{P}$
Dolomitischer Kalk vom Gaisberg bei Brixen	56,2	28,0	—	12,8	—	—	—	Sp. Mn, Cl, $\ddot{P}$ Rückst. 1,2
Splittriger Kalk von der hohen Mundi-Spitze	97,4	1,8	—	1,0	—	—	—	Sp. Mn, Cl, $\ddot{P}$
Dolomit vom Stubaythal, hoher Burgstall bei Neustift	84,2	12,6	—	1,2	—	—	—	Rückst. 0,8
Dolomit vom Fuss des Peitl Kofels	73,6	20,0	—	4,2	—	—	—	Rückst. 1,2
Dolomitischer Kalk (schiefrig) von d. hohen Salven bei Hopfgarten, Unter-Innthal	60,0	20,4	—	4,2	—	—	—	Rückst. 17,2
Dolomit vom Kogel bei Brixlegg	54,0	37,8	12,0	—	—	—	—	Sp. Mn, Cl, $\ddot{P}$
Dolomitischer Kalk von Kundl im Unter-Innthal	56,6	36,8	3,4	—	—	—	—	Rückst. 3,5

	$\dot{Ca}\ddot{C}$	$\dot{Mg}\ddot{C}$	$\dot{Fe}\ddot{C}$	$\dddot{Al}$ $\dddot{Fe}$	$\dddot{Si}$	$\dot{H}$	Alkal.	Rückstand.	
Cordienkalk v. Bernhardsthal i. Lechthal	98,4	—	1,62	—	—	—	—	—	
Bituminöser Kalk v. Enneberg bei Piccolein	70,2	1,6	—	4,0	18,4	4,6	0,6 $\dot{K}\ddot{C}$	—	Bitumen 2,0, Spur. v. Mn, Cl, $\dddot{S}$ u. $\dddot{P}$
Schiefer v. Wengen im Abteithal	80,4	—	$\dot{Mn}\dddot{Mn}$ 1,0	1,4	16,0	1,1	—	—	Spuren v. Cl, $\dddot{S}$ u. $\dddot{P}$
Rother Ammonitenkalk von Schleimherzig im Achenthal	82,0	—	0,4	0,6	15,6	—	—	—	Spuren v. Cl, $\dddot{P}$ u. Mn
Mergel von Hinterriss im Unter-Innthal	60,0	—	1,0	1,4	32,0	5,2	Spur	—	Spuren v. Cl, $\dddot{S}$ u. $\dddot{P}$
Kalkglimmerschiefer v. Prettau im Pusterthal	22,7	3,2	2,7	18,4	48,0	1,7	$\dot{K}$ 2,0 $\dot{Na}$ 1,0	—	Spuren Cl und $\dddot{P}$
Rother Kalksandst. von Enneberg	14,2	3,0	—	3,6	—	3,0	Spur	75,2	Spuren Mn, Cl u. $\dddot{P}$
Kalksandstein, in Mergel übergeh., von Campidello. Fundort von Myacites Fassaensis	53,0	—	—	2,8	—	4,0	Spur	39,8	
Kalkhaltiger Sandstein von Strandenberg i. Ober-Innthal	53,2	—	—	2,2	—	2,5	—	41,6	Spuren v. Mn, Cl, $\dddot{S}$ und $\dddot{P}$

LII.

Analysen verschiedener Kalke und Dolomite aus den Salzburger Alpen.

M. V. Lipold theilt nachstehende Resultate seiner Analysen mit (Jahrb. d. k. k. geologischen Reichsanstalt II, No. 2, pag. 67):

No.	$\dddot{\text{Si}}$	$\dddot{\bar{\text{A}}}$	$\dddot{\bar{\text{Fe}}}$	$\dot{\text{Mg}}\ddot{\text{C}}$	$\dot{\text{Ca}}\ddot{\text{C}}$	Unlöslicher Rückstand.	Summe.
1	2,925	0,700	0,725	2,828	89,930	—	97,108
2	4,925	1,850	1,475	3,264	84,444	—	95,958
3	1,075	0,350	0,475	2,921	92,430	—	97,251
4	2,925	1,125	0,925	4,957	87,380	—	97,312
5	—	0,125		46,138	51,480	0,225	97,958
6	—	0,275		44,615	52,730	0,025	97,645
7	6,283	2,513	0,853	1,938	84,686	—	96,273
8	10,050	3,146	1,220	1,811	82,686	—	98,913
9	24,583	2,914	1,453	2,469	65,386	—	96,805
10	38,150	6,978	1,020	1,836	50,586	—	98,570
11	10,283	2,380	1,253	1,710	82,686	—	98,312*
12	35,725	7,400	9,225	2,493	36,330	1,125 $\dddot{\text{Mn}}$	92,198
13	—	0,325		1,784	96,100	0,925	99,124
14	—	0,425		1,404	96,050	0,925	98,804
15	—	0,325		2,049	95,700	0,775	98,849
16	—	0,525		1,822	95,900	0,675	98,922
17	—	0,625		1,518	95,400	0,925	98,468
18	—	0,425		2,277	95,650	0,775	99,127
19	—	1,425		40,657	56,050	0,375	98,501
20	—	2,775		33,783	61,800	0,375	98,733
21	—	1,625		34,502	62,400	0,425	98,952
22	—	1,525		26,796	65,300	3,775	97,396

1—6 sind Gesteine von den Schichten am rechten Salzachufer zwischen dem Tännengebirge und dem Tertiärlande Salzburgs unter den Gervillienschichten (unterste Lias). Sehr mächtig.

1. *Gervillienkalk vom Gaisgraben* im Wiesthal *bei Adnet*, dunkelgrau, krystallinisch, riecht angehaucht nach Thon. Stark von Kalkspathadern durchzogen. Spec. Gewicht 2,706. Härte 3,8.

2. *Kalkstein vom Hochleitengraben in Gaisau*, dunkelgrau, erdig, riecht nach Thon. Spec. Gew. 2,689. Härte 5,5.

3. *Kalkst. vom Ochsenberg bei Ebenau*, grau, dicht, muschlig-splittrig im Bruch. Spec. Gew. 2,694. Härte 3,5.

4. *Kalkst. vom Angerberg bei Hintersee*, grau, dicht, riecht nach Thon. Spec. Gew. 2,702. Härte 3,8.

5. *Dolomit*, ebendaher, geschichtet und mit 4. wechsellagernd, krystallinisch, braun, beim Durchschlagen bituminös riechend, braust mit Salzsäure nicht (?), löst sich nur langsam. Spec. Gew. 2,844. Härte 4,5.

6. *Dolomit vom Rigausberg am Aubach* (nördl. von Altenau), dem vorigen ähnlich. Spec. Gew. 2,822. Härte 5,0.

Die genannten Exemplare enthielten ausser den angeführten Bestandtheilen noch No. 1. Spuren von $\dddot{P}$, No. 1. und 4. Mn, No. 2. und 4. Alkalien, und alle waren mehr oder weniger bituminös, daher der Gewichtsverlust.

7—11 sind aus den Schichten über den rothen Adneter Marmorn, sie enthielten alle Spuren von Kali und Natron, 9. und 10 auch von Mangan. Einzelne Schichten führen zahlreiche Knollen Hornstein.

7. *Kalkst. vom Steinbruch am Heuberg bei Oberalm*, dicht, grau, dunkel gefleckt, muschlig, riecht thonig. Sp. G. 2,68. Härte 4,2.

8. *Kalkst. vom Schrambachgraben in der Thalsohle*, dicht, lichtgrau, muschlig-glatt. Sp. G. 2,749. Härte 4.

9. *Kalkst., ebendaher*, mit 8. wechsellagernd, dicht, mit krystallinischen Blättchen. Sp. G. 2,665. Härte 6,0.

10. *Kalkst. vom Hochleitengraben in der Gaisau*, dunkelgrau, dünnschiefrig, erdig. Sp. G. 2,670. Härte 5.

11. *Kalkst. von der Spitze des Schleegensteins*, dicht, lichtgrau, klingt und riecht thonig. Sp. G. 2,593. H. 4.

12. Ein thonschieferähnliches Gestein über dem rothen Kalk bei der Duscherbrücke unweit Golling am Lauerstein; dünngeschichtet, schwarz, erdig, riecht nach Thon. Spec. Gew. 2,738. Härte 5,8.

13—18. Aus einer mehre 100 F. mächtigen Schicht in den obersten Theilen der kieseligen Kalke. Enthielten alle Bitumen, Spuren von Alkalien und Mangan. Ueber ihnen liegen weisse Aptychenschiefer.

13. *Kalkst. vom Selatt- und Frunsberg in Kleinwieslachthal*, lichtbraun, dicht, krystallinisch. Spec. Gew. 2,682. Härte 3,5.

14. *Kalkst. vom Hochleitengraben in Gaisau*, dem vorigen ähnlich. Spec. Gew. 2,702. Härte 4.

15. *Kalkst. von der Madlhöhle in Weisthal*, bräuulich, grau, grün punktirt. Sp. G. 2,706. Härte 3,5.

16. *Kalkst. vom Steinbruch am Heuberg bei Oberalm* (in den tiefsten Schichten mit 7. wechsellagernd). Sp. G. 2,7. Härte 4.

17. *Kalkst. vom linken Salzachufer nächst der Brücke bei Kuchel*, wie 13. und 15. Sp. G. 2,706. Härte 3,5.

18. *Kalkst. vom Eckerfürst unter d. hohen Göll*, wie 13. Sp. G. 2,674. Härte 4.

19. *Dolomit vom Festungsberge in Salzburg*, breccienartig aus grauen eckigen Stücken und einem weissen mehligen oder krystallin. spathigen Bindemittel bestehend, porös, erdig.

20. Desgl. bräunlich, dicht, mit feinen Dolomitadern durchzogen, im Bruche splittrig.

21. Desgl., No. 19. ähnlich, mehr spathig.

22. Desgl. vom Kapuzinerberge in Salzburg, gelblich, erdig, uneben im Bruch, mit Schnüren und Blättchen krystall. Dolomits. Alle zeigten Spuren von Bitumen, No. 20. und 21. auch Mangan.

LIII.
Silber-Extractions-Versuche.

Die Versuche, welche A. Patera früher gemacht (Jahrb. d. geolog. Reichsanstalt, Jahrg. 1850, No. 4, p. 573), aus den mit Kochsalz gerösteten Silbererzen das Silber durch kalte Kochsalzlösung auszuziehen, hatten zwar das Ergebniss geliefert, dass der Prozess günstiger von Statten gehe, wenn die Kochsalzlösung unter einem gewissen stärkeren Druck durch die gepulverte Erzmasse durchlaufen muss; aber es war doch immer noch ein so beträchtlicher

Verlust an Silber des Erzes und eine so zerstörende Einwirkung der erhaltenen Lauge auf die Extractionsbottiche zu beklagen, dass der Verf. neue Versuche unternahm, deren Resultate er (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt II, No. 3, pag. 52) mittheilt. Sie bezweckten 1) die Ursache des Abgangs an Silber beim Rösten zu ermitteln und den Röstprozess wo möglich zu umgehen, 2) die Kochsalzlösung durch unterschwefligsaures Natron ersetzbar zu machen.

Um den starken Silberverlust beim Rösten zu vermeiden, werden in Joachimsthal die reichen Silbererze nicht amalgamirt, sondern mit Bleierzen verschmolzen; aber auch hierbei beträgt der Abgang 5—9 p. C. des Silbers und 25—66 Pfund Blei auf jede Mark ausgebrachtes Silber. Die reichen Joachimsthaler Erze bestehen vorwaltend aus Rothgültigerz, $\dot{Ag}_3\dddot{As}$, welches eben beim Rösten den starken Silberverlust erleidet. P. vermuthete, dass daran das Arsenik Schuld sei, welches bei seiner Verflüchtigung einen Theil Silber mit fortreisst (ohne zu entscheiden, in welcher Art von Verbindung, ob als As, $\dddot{As}$, $AsCl_3$). Er suchte daher dem Erze den Arsenikgehalt zuvor zu entziehen und zwar durch eine Lösung von Schwefelnatrium. Der Versuch gelang mit 1 Pfund Erz (mit 30 Mark Silber im Centner) nach Digestion bei mässiger Temperatur im Sandbade, so dass der fein zertheilte schwarze Rückstand kaum Spuren von Arsen noch enthielt. Die Lösung war ihres Schwefelnatriums ganz beraubt und enthielt nur unterschwefligsaures Natron und das Natronsalz des oxydirten Arsens; sie wurde durch Schwefelwasserstoff gelb gefällt.

Um nun das rückständige Schwefelsilber in Chlorsilber überzuführen, wurde dasselbe mehre Stunden lang mit einer Lösung von Kupfervitriol und Kochsalz bei mässiger Temperatur digerirt und hierauf das ausgewaschene Erz mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron ausgelaugt; die erste und einzige Lauge, die hievon erhalten wurde, hatte $^1/_8$ des Silbergehalts aufgenommen. Es war also die Chlorirung des Silbers auf nassem Wege gut gelungen, obgleich Karsten früher nur über misslungene Versuche der Art berichtete. Wahrscheinlich beruhten

letztere darauf, dass das Schwefelsilber des Erzes nicht in dem fein vertheilten oder freien Zustand war, wie es Patera durch seine vorgängige Behandlung mit Schwefelnatrium bekommen hatte.

Was nun die Anwendung des unterschwefligsauren Natrons im Grossen (welches schon 1848 von J. Perig in Swansea vorgeschlagen wurde) anlangt, so glaubt Patera dass sie durchaus nicht zu kostspielig sei, da man jetzt aus $\dot{Na}\dddot{S}$ sehr leicht und wohlfeil NaS und aus diesem und $\ddot{S}$ das verlangte $\dot{Na}\ddot{S}$ darstellen könne, ausserdem erhalte man eine stete Erneuerung des verbrauchten Salzes durch das Ausfällen des Silbers aus der Lösung. Es ist nämlich nicht zweckmässig, das Silber durch Kupfer oder Eisen auszuscheiden, sondern durch NaS. Das gefällte AgS (mit 40 p. C. fremden Beimengungen) wird schliesslich mit Eisengranalien geschmolzen, die geschmolzene Masse mit einem glühenden Eisenstabe umgerührt, und liefert sogleich ein Feinsilber von 15 Loth 5 Gr. pro Mark. Der hierbei fallende Stein geht als silberhaltig zu den Erzen zurück. Wenn nicht ein gar zu grosser Ueberschuss der NaSlösung zur Ausfällung des AgS angewendet wird, so kann die Lauge beinahe augenblicklich wieder als Lösung von $\dot{Na}\ddot{S}$ angewendet werden, und man kann sie oft anwenden, ehe ihr Lösungsvermögen für AgCl abnimmt.

Der Vorzug der $\dot{Na}\ddot{S}$lösung ist übrigens (abgesehen von der letztgenannten Methode ihrer Ergänzung) schon darum vor dem NaCl einleuchtend, weil man einerseits nur eine sehr verdünnte Lösung anwenden darf (1 p. C. Salz), damit nicht zu viel andere Salze sich mit auflösen und das AgCl doch leicht aufgenommen wird, da 1 Th. AgCl nur 2 Th. $\dot{Na}\ddot{S}$, aber 60 Th. NaCl zur Lösung bedarf, andererseits in der Kälte operiren kann. Jedenfalls ist es aber zweckmässig, das Auslaugen unter dem Druck einer etwa 8 F. hohen Flüssigkeitssäule zu bewerkstelligen.

LIV.

Analyse der Bleispeise von Oeblarn in Obersteyermark.

Guido Schenzel hat die beim Kupferhüttenprozess in Oeblarn fallende Bleispeise (mittelst Chlor) analysirt und dabei folgendes Resultat erhalten für die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Unlösliches	0,93
S	1,88
Sb	21,56
As	0,78
Pb	20,69
Cu	48,10
Fe	1,20
Ni	0,32
Bi	2,04
Ag	Spur
	97,50

Der Hüttenprozess an jenem Ort ist kurz folgender:

Die Erze (Kupferkies, Fahlerz, Rothgültigerz mit beigemengtem Gold) werden in Oefen geröstet (dabei $\ddot{\mathrm{As}}$, S und $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{S}}$ gewonnen), die Röstknoten mit Zuschlag von Thonschiefer und Schlacken in Schachtöfen von 8—9 Fuss Höhe niedergeschmolzen (dabei fällt Rohlech und Gekrätze).

Die Rohleche werden verbleit, d. h. mit Glätte, Heerd, Villacher Frischblei, Gekrätze und Hartwerk eingeschmolzen und man erhält:

a) Abdörrstein (Blei- oder Kupferlech),
b) Speise,
c) Reichblei, aus welchem das Silber abgetrieben wird.

Der 4 Mal geröstete Abdörrstein wird mit Schlacken und Thonschiefer niedergeschmolzen und liefert Kupferstein und Hartwerk, welches letztere als eine zusammengesinterte Masse bei der nächsten Verbleiung zugeschlagen wird, da es fast alles Silber des Abdörrsteins enthält.

Der Kupferstein endlich wird nach 10—12 maligem Rösten auf Schwarzkupfer u. s. w. verarbeitet.

Die Speise ist nicht homogen, man kann in ihr drei Schichten unterscheiden, von denen die unterste den grössten Blei- und Antimongehalt, die oberste den grössten Kupfergehalt hat. Mit der mittelsten Schicht ist die oben angeführte Analyse angestellt.

Es gelang dem Verf., das in der Speise enthaltene Antimon und Arsenik durch Digestion mit KS in Lösung völlig auszuziehen und er empfiehlt diese Methode für alle analoge Metallgemische, die Antimon und Arsenik enthalten und in denen der Schwefel nicht zugleich bestimmt werden soll. Er hat Fahlerze, Kobaltspeisen, metallisches Antimon und Arsenik mittelst dieser Methode geprüft und gefunden, dass Antimon und Arsenik auch als Metalle vollständig in Schwefelmetalle übergeführt und gelöst werden.

LV.

Ueber die Zusammensetzung des Andalusit.

Von

Damour.

(Ann. des Mines V. Sér. t. IV, p. 53.)

Den Andalusit, ein im Wesentlichen aus Kieselsäure und Thonerde bestehendes Mineral, kannte man bisher nur in Form stängeliger Massen oder gerader rhombischer Prismen. Dieselben sind mit schieferartigen Massen durchdrungen, durch welche sie mehr oder weniger trübe erscheinen. Will man die Zusammensetzung des Minerals untersuchen, so übt das Gemisch der fremdartigen Substanzen, welche man nicht abscheiden kann, nothwendig einen schädlichen Einfluss auf die Resultate der Analyse, und man ist daher über die Formel desselben nicht voll-

kommen einverstanden, man ist ungewiss, ob diese $\ddot{\bar{A}}l_3\dddot{S}i_2$ oder $\ddot{\bar{A}}l_4\dddot{S}i_3$ zu schreiben ist.

Bei der Analyse eines aus Brasilien stammenden Minerals, dessen Ansehen deutlich an die durchsichtigen, grünlichen Turmaline jenes Landes erinnert, fand ich, dass dasselbe fast genau nach der Formel $\ddot{\bar{A}}l_3\dddot{S}i_2$ zusammengesetzt war.

Die Probe, die ich untersuchte, verdanke ich Herrn Descloizeauz; sie fand sich in einem ziemlich grossen Stück von Krystallen und Körnern von brasilianischem Cymophan.

Das Mineral bildet runde durchsichtige Körner. Auf einigen Exemplaren beobachtet man Andeutungen natürlicher Flächen eines rhombischen Prisma und einer Modification der stumpfen und spitzen Winkel der Basis. Sieht man senkrecht gegen die kleine Diagonale des Prisma durch den Krystall, so erscheint er blassgrün; senkrecht gegen die grosse Diagonale olivengrün; und betrachtet man ihn endlich senkrecht gegen die Basis des Prisma nach den Enden der kleinen Diagonale hin, so zeigt er eine hyacinthrothe Färbung. Zerbricht man ihn, so besitzen die kleinen Bruchstücke eine gleichförmig rothe Färbung ohne grüne Nüance; sein Pulver ist blassroth.

Die Krystalle sind, nach zwei Richtungen, nach den Flächen eines rhombischen Prisma von 90° 45′ ziemlich leicht spaltbar; sie ritzen schwach Quarz. Das spec. Gew. ist = 3,160.

Vor dem Löthrohr ist das Mineral durchaus unschmelzbar. Befeuchtet man das feine Pulver desselben mit salpetersaurer Kobaltsolution und erhitzt stark, so nimmt es eine blaue Färbung an.

Durch Salpetersäure und Salzsäure wird es nicht angegriffen. Schwefelsäure zersetzt es bei 300° langsam, indem diese eine grosse Menge Thonerde auflöst und einen Rückstand von Kieselsäure lässt, welcher noch ein wenig Thonerde enthält.

Um das Mineral zu analysiren, habe ich 0,500 Grm. mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Die geschmolzene

Masse war durch ein wenig Mangan etwas grünlich gefärbt; sie wurde in Salzsäure gelöst und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden.

Die von Kieselsäure befreite Flüssigkeit wurde mit Schwefelammonium behandelt; es entstand ein reichlicher Niederschlag von Thonerde, der durch etwas Schwefeleisen schwärzlichgrau gefärbt war. Dieser Niederschlag wurde nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt, und mit einem Strom schwefliger Säure behandelt; dadurch wurden Thonerde und Eisen aufgelöst, und es blieb ein schwacher flockiger Rückstand von Kieselsäure, der abfiltrirt und dessen Gewicht zu dem der schon erhaltenen Kieselsäure gerechnet wurde.

Die schwefligsaure Lösung wurde in einem Kolben gekocht, die Thonerde fiel, das Eisen blieb in Lösung. Der Niederschlag wurde durch Decantation mit kochendem Wasser gewaschen, abfiltrirt, getrocknet und geglüht.

Die Lösung wurde mit Salpetersäure und etwas chlorsaurem Kali versetzt, und dann mit Ammoniak gesättigt; das Eisen fiel als Eisenoxyd.

In einem zweiten Versuche wurden **0,500** Grm. desselben Minerals mit saurem schwefelsauren Kali bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. Die erkaltete Masse wurde mit heissem Wasser behandelt. Ein weisses Pulver (A), das sich absetzte, wurde abfiltrirt. Die Lösung enthielt ausser dem überschüssig angewendeten zweifach-schwefelsauren Kali den grösseren Theil der Thonerde des Minerals. Diese wurde durch Schwefelammonium gefällt und in Salzsäure wieder gelöst. Die Lösung gab beim Abdampfen zur Trockne einen Salzrückstand, aus welchem beim Behandeln mit Salzsäure und Wasser noch eine beträchtliche Menge Kieselsäure erhalten wurde.

Das abfiltrirte weisse Pulver (A) gab beim Glühen eine zusammenhängende Masse, welche vorzüglich aus Kieselsäure bestand, aber auch noch Thonerde und ziemlich viel Kali enthielt. Wenn man also ein Thonerdesilikat mit zweifach-schwefelsaurem Kali behandelt, so reisst die Kieselsäure, die sich aus der Lösung des sauren Salzes ausscheidet, Thonerde und Alkali mit nieder, um mit diesen

eine in Wasser unlösliche Verbindung zu bilden. Dies Verhalten könnte bei der Analyse gewisser Silikate Irrthümer veranlassen, wenn man versäumte, die Reinheit der gefundenen Kieselsäure zu prüfen. Dies hat schon Heinr. Rose bei seinen Untersuchungen über den Sphen bemerkt.

Zwei Analysen, die nach der angegebenen Methode ausgeführt wurden, haben folgende Resultate gegeben:

	I.	II.	Mittel.	Verhältn. d. Sauerstoffs.	
Kieselsäure	0,3675	0,3732	0,3703	0,1923	2
Thonerde	0,6115	0,6174	0,6145	0,2870	3
Eisenoxyd	0,0154	0,0081	0,0117		
Manganoxyd	Spuren	—	—		
	0,9944	0,9987	0,9965		

Die Formel $\dddot{A}l_3\dddot{S}i_2$ entspricht dieser Zusammensetzung am besten; sie verlangt:

$2SiO_3$	1154,62	0,3749
$3Al_2O_3$	1925,40	0,6251
	3080,02	1,0000

Haidinger hat 1846 (Poggend. Ann. LXI, p. 295) eine Arbeit über eine Substanz veröffentlicht, die der eben beschriebenen ganz ähnlich war. Dieselbe war bisher in der Sammlung des Wiener Museums mit brasilianischen Turmalinen verwechselt worden, und sollte von Rio dos Americanos (Prov. Minas Geraës) stammen.

Haidinger schloss nach der Prüfung der optischen Eigenschaften, der Härte und Dichte, ohne eine Analyse angestellt zu haben, dass sie Andalusit sei.

Die angegebenen Resultate werden, denke ich, die Zweifel über die Formel des Andalusits heben. Es ist zu bemerken, dass diese Formel genau dieselbe ist, welche man dem Disthen zuschreibt; dieser krystallisirt bekanntlich im monoklinoëdrischen System, man wird demnach Disthen und Andalusit für dimorphe Körper halten können.

LVI.
Ueber die Zersetzung des schwefelsauren und phosphorsauren Kalkes durch Salzsäure.

Von

Cari-Montrand.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 864.)

Bei Bereitung von Phosphor nach der gewöhnlichen Methode aus saurem phosphorsauren Kalk war ich erstaunt über die Complicirtheit und Langwierigkeit der Operation und über die geringe Ausbeute. Da dieser Versuch unter den günstigsten Umständen ausgeführt worden war, wie sie bei der Fabrikation im Grossen nicht erreichbar sind, so schloss ich, dass das übliche Verfahren zur Gewinnung des Phosphors aus den Knochen fehlerhaft sei.

Ich fragte mich, warum seit Scheele's und Gahn's Versuchen Niemand daran gedacht habe, eine Reaction zu finden, durch welche man den Phosphor aus dem phosphorsauren Kalk der Knochen direct und vollständig gewinnen könnte, und nahm mir vor, selbst eine Methode ausfindig zu machen.

Anfangs kam mir nur folgende Reaction in den Sinn:

$$PO_5 + 3CaO + 8C + 3ClH = 8CO + 3CaCl + 3H + P.$$

Um zu erfahren, ob diese Reaction, so wie man der Theorie nach vermuthen darf, wirklich vor sich geht, brachte ich ein inniges Gemenge von gleichen Theilen fein gepulverter Holzkohle und Knochenasche in eine Porzellanröhre. Dieselbe legte ich in einen langen Ofen; sie war an dem einen Ende mit einem Apparat verbunden, aus welchem sich trocknes Chlorwasserstoffgas entwickelte; am andern Ende war ein im rechten Winkel gebogener gläserner Vorstoss angefügt, durch den sie mit einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Recipienten in Verbindung gesetzt war. Ich brachte nun die Röhre allmählich zum

lebhaften Rothglühen, und liess dann das Chlorwasserstoffgas über die glühende Masse streichen. Fast sogleich schlugen sich reichlich Phosphordämpfe, die durch eine rasche Entwicklung des Kohlenoxydgases mit fortgerissen wurden, in den kalten Theilen des Vorstosses nieder. Der Versuch bestätigte meine Erwartungen. An sich vermag, wie ich später erkannte, die Salzsäure nicht, den phosphorsauren Kalk zu zersetzen, aber unter dem Einflusse der starken Verwandtschaft des Kohlenstoffs zum Sauerstoff bemächtigt sich das Chlor des Calciums im Phosphat und bildet Chlorcalcium; die frei gewordene Phosphorsäure wird ebenfalls durch den Kohlenstoff zersetzt, und aller Phosphor derselben wird isolirt. Ich setzte den Versuch so lange fort, als der Entwicklung der Chlorwasserstoffsäure eine Entwicklung von Kohlenoxydgas entsprach. Da sich nach einer Stunde das Phosphorsublimat nicht mehr vermehrte, unterbrach ich die Operation. Nach dem Erkalten fand ich in der Röhre nur Chlorcalcium, welches in der überschüssig angewendeten Kohle zu Kügelchen zusammengeballt war; es konnte aber keine Spur Phosphorsäure in dem Kohlerückstande nachgewiesen werden.

Bevor ich alle meine Aufmerksamkeit auf den industriellen Werth dieses Versuches richtete, wollte ich völlige Klarheit über denselben erlangen und zunächst entscheiden, ob der Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure bei dieser Reaction eine Rolle spiele, ob ihm vielleicht die Desoxydation des Kalkes zuzuschreiben sei. In diesem Falle würde die Zersetzung durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$PO_5, 3CaO + 5C + 3ClH = 5CO + 3HO + 3CaCl + P.$$

Ich wendete daher statt des Salzsäuregases trocknes Chlorgas an. Das Gemisch von phosphorsaurem Kalk und Kohle wurde jetzt noch rascher als bei Anwendung von Chlorwasserstoffgas in Phosphor, Chlorcalcium und Kohlenoxyd verwandelt. Wird bei diesem Versuche die Chlorentwicklung gehörig regulirt, so bleibt keine Gasblase unabsorbirt. Da die Chlorüre des Phosphors bei der stattfindenden Temperatur nicht bestehen können, so destillirt sämmtlicher Phosphor. Sonach scheint bei der Anwendung

von Chlorwasserstoffgas der Wasserstoff eine nur passive Rolle zu spielen; allein ich habe bemerkt, dass derselbe, wenn die Temperatur nicht hoch genug ist, eine kleine Menge Phosphor in Phosphorwasserstoff verwandelt.

Vorausgesetzt, dass diese Methode bei der Ausführung im Grossen auf keine bedeutenden Schwierigkeiten stösst, so würde sie erstlich ihrer äussersten Einfachheit wegen der alten vorzuziehen sein, ferner, weil man durch sie die Gesammtmenge des in den Knochen enthaltenen Phosphors gewinnt, und endlich, weil statt der Schwefelsäure und des Kochsalzes, welche zur Chlorwasserstoffentwicklung angewendet wurden, schwefelsaures Natron gewonnen wird.

Auch habe ich versucht, den natürlichen schwefelsauren Kalk auf dieselbe Weise zu zersetzen.

Mengt man Gyps innig mit einer Menge Kohle, welche hinreicht, mit dem Sauerstoff des Kalkes und der Schwefelsäure desselben Kohlenoxydgas zu bilden, und behandelt das Gemisch in der Rothglühhitze mit Chlorwasserstoffgas, so zersetzt sich der Gyps sehr leicht; es bilden sich Chlorcalcium, Kohlenoxydgas, Schwefeldampf und wenig Schwefelwasserstoff.

Dieser Versuch beweist nichts Neues; denn es ist bekannt, dass schwefelsaurer Kalk beim Glühen mit Kohle Schwefelcalcium giebt, und dass sich letzteres, wenn es mit flüssiger Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, in Schwefel, Schwefelwasserstoff und Chlorcalcium zersetzt. Der ganze Unterschied besteht nur in dem Verfahren. Allein ich bin weiter gegangen. Ich habe gefunden, dass sich der schwefelsaure Kalk allein, wenn er in der Rothglühhitze mit Salzsäure behandelt wird, in Chlorcalcium umwandelt. Die freigewordene Schwefelsäure destillirt zum Theil, zum Theil wird sie unter dem Einfluss der Wärme in schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt.

Lange hoffte ich diese Reaction mit Vortheil in der Industrie anzuwenden; allein nach Kuhlmann, welcher diesen Versuch in ziemlich grossem Maasse wiederholt hat, scheint es, dass die grosse Menge Chlorwasserstoffsäure, welche zur Zersetzung erforderlich ist, und die

nothwendige Trockenheit des Gases der Fabrikation im Grossen bedeutende Hindernisse entgegenstellen.

Doch widerlegt diese Reaction das Gesetz Berthollet's über die doppelten Zersetzungen auf trocknem Wege, da sich der sehr beständige schwefelsaure Kalk in das ziemlich flüchtige Chlorcalcium umwandelt.

Die Wirkung des trocknen Chlorgases auf schwefelsauren Kalk ist gleichfalls dem Gesetz Berthollet's entgegen; auch hier bildet sich Chlorcalcium, ein Theil der Schwefelsäure wird frei, ein anderer entwickelt sich in Form von schwefliger Säure und Sauerstoff.

Schwefelsaures Kali und Natron, welche leichter schmelzbar als schwefelsaurer Kalk sind, und deshalb auch leichter angegriffen werden, geben, in der Rothglühhitze mit trocknem Chlorgas behandelt, eine beträchtliche Menge wasserfreier Schwefelsäure. Unter den Zersetzungsprodukten dieser beiden Salze fand ich eine sehr geringe Menge einer braunen, klebrigen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit. Dieselbe veranlasste, mit Wasser in Berührung gebracht, heftiges Zischen und eine lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoffgas, und die Flüssigkeit enthielt dann gewöhnliche Schwefelsäure. Auf der Haut verursachte diese Flüssigkeit ein heftiges Brennen. Wahrscheinlich geht dieser Körper aus einer directen Verbindung des Chlors mit Schwefelsäure hervor.

Um die Reihe dieser Versuche zu beendigen, versuchte ich ein einziges Mal, die Phosphorsäure aus dem phosphorsauren Kalk der Knochen auf gleiche Weise direct auszuziehen. Wider Erwarten gelang der Versuch nicht. Hier bestätigte sich Berthollet's Gesetz. Fügte ich jedoch zu dem phosphorsauren Kalk nur diejenige Menge Kohle, welche genau erforderlich war, um dem Kalke den Sauerstoff zu entziehen, so erhielt ich durch trocknes Chlorgas eine ziemlich grosse Menge wasserfreier Phosphorsäure; dieselbe war mit etwas Phosphor vermischt, welcher durch eine theilweise Reduction der Säure gebildet war, und enthielt auch etwas Chloraluminium, welches von der Porzellanröhre, die angegriffen wurde, herrührte.

LVII.
Notizen.

1) *Verhalten der Wurzeln verschiedener Pflanzenspecies zu Salzlösungen.*

G. Herth theilt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX. pag. 334) einige Versuche über Resorptionsvermögen der Pflanzenwurzeln mit, die er an *Veronica Beccabunga* und *V. Anagallis* anstellte.

Die jungen Pflanzen wurden Anfangs Mai aus einem mit fliessendem Wasser versehenen Graben in einem sehr trocknen Sandboden vorsichtig herausgenommen und einzeln in mit Schlammsand gefüllten unglasirten Blumentöpfen an ihrem ursprünglichen Standort weiter wachsen gelassen.

Nach 4 Wochen, als dieselben dem Blühen nahe waren, zerschlug man die Töpfe und wusch sie wiederholt zuletzt mit destillirtem Wasser aus. Nun wurden in je 3 Gläser, von denen jedes 0,318 Grm. $\dot{K}\dddot{S}$ und 0,318 Grm. KCl und 794 C.-C. destillirtes Wasser enthielt, 3—4 Exemplare der Pflanzenspecies gebracht, um bei allen eine möglichst gleiche Verdunstungsoberfläche und gleiche Absorptionszeit herzustellen. Die Gläser standen gegen Norden und die Temperatur des Wassers wurde möglichst constant auf 12° R., erhalten. Lufttemperatur im Mittel 15° R. Gläser 1—3 enthielten *Veronica Beccabunga*, Gläser 4—6 *Veronica Anagallis*, und Glas 7 blos Wasser zum Messen des freiwillig verdunstenden; die Menge des letzteren betrug nach Beendigung des Versuchs 5 C.-C.

Die Pflanzen hatten nach 6 Tagen 150 C.-C. der Lösungen absorbirt.

Bei der Ermittlung der absorbirten Salzmengen aus den gebliebenen Rückständen geschah die des schwefelsauren Kalis durch Ausfällen der Schwefelsäure, die des Chlorcalciums indirect durch Abdampfen und Glühen der fixen Bestandtheile und Abzug des schwefelsauren Kalis,

dessen Menge aus dem gefundenen schwefelsauren Baryt berechnet war.

Das Resultat war: in Lösung

I. mit *Veron. Beccab.* enthielt der Absorptionsrückst. auf
0,3096 $\dot{K}\dddot{S}$ 0,0316 KCl,
II. „ „ „ „ „ Absorptionsrückst. auf
0,0403 $\dot{K}\dddot{S}$ 0,0321 KCl,
III. „ „ „ „ „ Absorptionsrückst. auf
0,0407 $\dot{K}\dddot{S}$ 0,0315 KCl,
IV. „ „ *Anagall.* „ „ Absorptionsrückst. auf
0,0403 $\dot{K}\dddot{S}$ 0,0334 KCl,
V. „ „ „ „ „ Absorptionsrückst. auf
0,0388 $\dot{K}\dddot{S}$ 0,0347 KCl,
VI. „ „ „ „ „ Absorptionsrückst. auf
0,0403 $\dot{K}\dddot{S}$ 0,0344 KCl.

In allen Versuchen sind gewisse Mengen von beiden Salzen aufgenommen, aber entschieden mehr KCl als $\dot{K}\dddot{S}$. Beide Veronica-Arten haben wahrscheinlich nahezu gleiche Mengen $\dot{K}\dddot{S}$ aufgesogen.

---

2) *Oberflächenveränderung der Gutta-Percha.*

P. Riess theilt (Pogg. Ann. XCI, 489) interessante Beobachtungen über die bekannte Oberflächenveränderung der Gutta-Percha mit. Der bläuliche Anflug von Platten dieser Substanz, der sich leicht abreiben lässt, erzeugt sich zu wiederholten Malen nach längerem Liegen von Neuem, so lange als die Platte noch biegsam ist. Die matt graublaue Schicht erscheint bei 150maliger Vergrösserung aus sehr feinen weissen Pünktchen zusammengesetzt. Diese Aenderung der Gutta-P. tritt bei allen nicht gefirnissten Fabrikaten ein und zwar bei der dunkelbraunen früher als bei der hellbraunen, was sich aus der grösseren Hitze, welcher erstere bei der Bereitung ausgesetzt wurden, erklärt; denn der Verf. fand die Löthfugen eines vor zwei

Jahren angefertigten Kastens und alle vom heissen Bolzen getroffenen Stellen mit einer dichten blauen Schicht überzogen, während die andern Theile des Kastens nur stellenweis blau geworden.

Der blaue Ueberzug ist durch starkes Reiben mit einem Tuche oder durch momentanes Eintauchen in Aether oder Terpenthinöl völlig zu entfernen, aber nicht durch Alkohol von 0,80 spec. Gew.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft der so veränderten Gutta-P. ist ihre Verschiebung in der elektrischen Erregungsreihe. Während die unveränderte Gutta fast mit allen Körpern gerieben stark negativ wird, wird die blaue Decke fast mit allen Körpern stark positiv.

Diese Veränderung der Gutta ist augenscheinlich durch eine mittelst Luft und Wärme bewirkte Ausscheidung eines Bestandtheils der Masse hervorgerufen. Der Verf. erhielt von Hrn. H. Rose ein grauweisses leichtes Pulver, welches sich beim Erkalten von Alkohol ausgeschieden, der lange Zeit mit Gutta-P. in Berührung gekocht hatte. Dieses Pulver stellte bei 300facher Vergrösserung kugelige Körper mit rauher Oberfläche dar, blieb bei 100° C. unverändert und schmolz bei höherer Temperatur zu einer ölartigen Flüssigkeit, die zu einer schwärzlichen zerklüfteten Masse erstarrte. Diese wurde, mit Flanell gerieben, positiv elektrisch.

Durch Abdestilliren des oben erwähnten Alkohols war ein gelbes amorphes Harz erhalten, welches aber wegen eines Rückhaltes von Alkohol bei —1° C. weich und klebend blieb und daher auf sein elektrisches Verhalten nicht geprüft werden konnte.

Die Bildung der blauen Schicht auf der Gutta-Percha scheint mit der so unerwünschten Umänderung der Gutta-Percha in eine spröde zerreibliche Masse in nahem Zusammenhang zu stehen.

3) *Krystalle und gestrickte Gestalten von Silber.*

W. Haidinger theilt mit(Jahrb. d. geolog. Reichsanstalt I. No. 1. pag. 150), dass drei von Schmöllnitz eingesandte Stücken Silbers sehr deutliche octaëdrische Krystalle zeigten; alle hatten gestrickte Oberflächen, die besonders an den 3 Linien grossen Octaëdern recht erkennbar war. Sie hatten sich beim Ausglühen von Silber-Amalgam in eisernen Retorten gebildet, in denen die Hitze bis zum Schmelzen des Silbers gesteigert war. In Wien zeigten sich an dem über dem Kuchen des geschmolzenen Silbers bleibenden unregelmässigen Rest Ausblähungen von drahtförmigem Silber, aber nichts Gestricktes. Die letzteren Ausblähungen rühren augenscheinlich vom Schmelzen des Amalgams her, während die Krystalle des Schmöllnitzer Silbers aus der völlig geschmolzenen Silbermasse in weit höherer Temperatur sich bildeten. Man kann die Krystallisation des Silbers auch gut beobachten, wenn man eine kleine Menge vor dem Löthrohr schmilzt. Die Kugel erscheint völlig krystallisirt und besteht aus Combinationen von Flächen des Würfels, Granatoids und Octaëders, letztere oft so glatt und glänzend, dass man sie messen kann.

Aehnliches lässt sich auch bisweilen beim Schmelzen von Kupfer beobchten, wie A. Löwe mittheilt, und polirte Kupferplatten aus Recsk erhielten mittelst verdünnter Salpetersäure die Widmannstädt'ischen Figuren.

Die geolog. Reichsanstalt besitzt eine Stufe reinen Eisens, welches sich als Ofensau in dem Ofen d. Erzhrzgl. Albrechts-Eisenwerk in Teschen festgesetzt hatte, ebenfalls von ausgezeichnet gestrickter Oberfläche. Aus Eisenchlorür reducirt erhielten Hopfgarten und Hornig glattflächige gut ausgebildete Würfel, die den Spaltungsflächen des Braunauer Meteoreisens analog sind.

4) *Ueber den Descloizit, ein neues Mineral.*

Dieses Mineral fand Damour (*Ann. de Chim. et de Phys. III. Sér. tom. XLI, pag.* 72) unter verschiedenen bleihaltigen Erzen von la Plata. Die Eigenschaften desselben sind folgende:

Es besteht aus einer Gruppe kleiner, auf einander gehäufter Krystalle von ungefähr 1 bis 2 Millimeter Durchmesser. Ihre Krystallform ist ein Octaëder, welches aus einem geraden rhombischen Prisma von 116° 25′ derivirt und an den Kanten der Basis abgestumpft ist. Die Krystalle liessen keine Spaltbarkeit erkennen. Sie sind meistens von einer röthlichen thonigen Masse umgeben und sitzen auf einer kiesel- und eisenhaltigen Gangart; auch findet man sie neben braunem phosphorsauren Blei in nadelförmigen sechsseitigen Prismen.

Im reflectirten Lichte zeigen diese Krystalle lebhaften Glanz; ihre Farbe ist im Allgemeinen dunkelschwarz, doch sind einige, besonders die kleinsten, olivenfarbig und besitzen einen schillernden Bronzeglanz. Im durchfallenden Licht lassen sie ebenfalls, jedoch nur am Rande der Kanten eine braune, ins Rothe spielende Färbung erkennen. Auf den Bruchflächen beobachtet man verschieden gefärbte, strohgelbe, röthlichbraune und schwarze Zonen. Die innern Theile der Masse sind hell, die äussern braun und schwarz. Das Pulver der Krystalle hat eine wenig dunkle braune Farbe.

Die Krystallflächen spiegeln zwar, sind aber fast durchgängig gestreift und rauh, und haben zahlreiche Höhlungen.

Das Mineral ritzt den Kalkspath und wird von Flussspath geritzt.

Seine Dichte ist bei 15° C. 5,839.

In einer Glasröhre erhitzt, giebt es etwas Feuchtigkeit ab und schmilzt bei beginnender Rothglühhitze.

Auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt schmilzt es und wird theilweise zu Bleikügelchen reducirt, welche von einer schwarzen schlackenartigen Masse umgeben sind. Nach

dem Erkalten zeigt sich um die geschmolzene Masse ein gelber Beschlag.

Mit Borax giebt es in der Reductionsflamme ein grünes Glas; erhitzt man dasselbe auf Zusatz von etwas Salpeter in der Oxydationsflamme, so nimmt es eine violette Farbe an, welche die Gegenwart von Manganoxyden beweist.

Mit Phosphorsalz giebt es in der Reductionsflamme ein smaragdgrünes Glas, welches in der Oxydationsflamme orange gefärbt wird.

Es löst sich kalt in mit dem sechsfachen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure und lässt einen Rückstand von braunem Manganoxyd und einer schwankenden Menge Sand, der von der Gangart herrührt. Die Lösung ist farblos. Schwefelsäure schlägt aus derselben sogleich schwefelsaures Blei nieder.

Ich habe zwei Analysen ausgeführt. Die geringe Menge des Minerals, die mir zur Disposition stand, gestattete mir nur jedes Mal 5 Decigrm. anzuwenden.

Das fein gepulverte, bei 80° C. getrocknete Mineral wurde in kalter, mit der 5- bis 6fachen Menge Wasser verdünnter Salpetersäure gelöst. Nach einer vier und zwanzigstündigen Digestion wurde die Flüssigkeit filtrirt, wobei sie einen Rückstand von braunem Manganoxyd und kieselsäurehaltiger Substanz hinterliess. Das Manganoxyd wurde von letzterer durch Salzsäure getrennt.

Die filtrirte, saure Flüssigkeit wurde zur Chlorbestimmung mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt; es entstand ein schwacher Niederschlag.

Das überschüssig zugesetzte Silber wurde durch einige Tropfen Salzsäure entfernt und darauf die filtrirte Flüssigkeit in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt und zur Entfernung der überschüssigen Säure abermals zwischen 70 und 75° C. abgedampft. Der Rückstand wurde in schwachem Alkohol, welcher einige Tropfen Salzsäure enthielt, aufgelöst. Es blieb eine reichliche Menge Chlorblei zurück, die mit schwachem Alkohol gewaschen und auf einem Filter A gesammelt wurde.

Die filtrirte Flüssigkeit war bläulichgrün gefärbt. Schwefelwasserstoffgas verursachte einen sehr geringen Niederschlag von Schwefelkupfer; dieses wurde abfiltrirt, durch Salpetersäure zersetzt und das Kupfer als Kupferoxyd bestimmt.

Die vom Kupfer befreite Flüssigkeit war himmelblau gefärbt, was auf die Gegenwart eines Vanadinsalzes hindeutete. Nachdem der überschüssige Schwefelwasserstoff vertrieben, wurde die Flüssigkeit unter mehrmaligem Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand, welcher zum grossen Theil aus Vanadinsäure bestand, besass fast die Farbe des Eisenoxydes. Er wurde ungefähr bis 300⁰ erhitzt, gewogen, und dann mit heisser Kalilauge behandelt. Die Vanadinsäure löste sich fast vollständig; es blieb ein brauner flockiger Rückstand, welcher im Wesentlichen aus Mangan- und Eisenoxyd bestand und noch etwas Vanadinsäure zurückhielt. Die Oxyde wurden gewaschen und auf ein Filter B gebracht.

Die alkalische Flüssigkeit, welche das vanadinsaure Kali enthielt, wurde durch Abdampfen concentrirt und 24 Stunden der Luft ausgesetzt, darauf mit kaltem Wasser behandelt, wodurch ein geringer weisser Niederschlag entstand. Derselbe bestand wesentlich aus kohlensaurem Zink, enthielt aber noch etwas Vanadinsäure.

Das vom kohlensauren Zink befreite vanadinsaure Kali bildete eine farblose Lösung, die durch Abdampfen concentrirt wurde; zu derselben wurden Krystalle von salpetersaurem Ammoniak bis zur vollständigen Sättigung gesetzt. Zufolge der eintretenden doppelten Zersetzung entstand nach einigen Stunden ein körniger, vollkommen weisser Niederschlag von vanadinsaurem Ammoniak, gemischt mit einigen Krystallen von salpetersaurem Kali. Nach 24 Stunden wurde die geklärte Flüssigkeit decantirt und der Niederschlag mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Ammoniak, zu der einige Tropfen kaustisches Ammoniak zugesetzt waren, gewaschen; zuletzt wurde er noch mit alkoholhaltigem ammoniakalischen Wasser behandelt, dann getrocknet und vorsichtig bis zu 300 bis

400° erhitzt, um das vanadinsaure Ammoniak in Vanadinsäure umzuwandeln. Die Säure wurde sogleich gewogen.

Die so erhaltene Vanadinsäure schien rein zu sein, und glich an Farbe ziemlich dem Eisenoxyd. In Kalilauge löste sie sich schnell unter Zurücklassung einiger Flocken einer grünlich-schwarzen Substanz; die Menge derselben war jedoch zu gering, um gewogen zu werden.

Das auf dem Filter B gesammelte Eisen- und Manganoxyd wurde gewogen und in Schwefelsäure gelöst, die Lösung verdampft und der Rückstand von Sulfaten schwach geglüht. Bei Behandlung desselben mit Wasser löste sich das schwefelsaure Manganoxydul, während ein braunrother Rückstand blieb. Ich glaubte, dieser bestünde nur aus basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd, alleim beim Glühen im Platintiegel schmolz er leicht, und ich erkannte, dass er Vanadinsäure enthielt. Ich trennte diese vom Eisenoxyd durch Schmelzen mit einem Gemisch von salpetersaurem und kohlensaurem Kali. Die geschmolzene Masse hinterliess beim Behandeln mit heissem Wasser unlösliches Eisenoxyd.

Die Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und gewogen.

Das auf dem Filter A gesammelte Chlorblei wurde in Wasser gelöst, zur Flüssigkeit Schwefelsäure gesetzt und zur Trockne verdampft. Das entstandene Sulfat diente zur Bestimmung des Bleis.

Zur Wasserbestimmung wurden 0,500 Grm. des Minerals bis zum Rothglühen erhitzt.

Das Mittel der in den zwei Analysen erhaltenen Zahlen gab folgende Zahlen:

		Sauerstoff.	Verhältn.
Vanadinsäure	0,2246	0,0582	3
Bleioxyd	0,5470	0,0392	2
Zinkoxyd	0,0204		
Kupferoxyd	0,0090		
Eisenoxyd	0,0150		
Manganoxydul	0,0532		
Wasser	0,0220		
Chlor	0,0032		
Manganoxyd (in Salpetersäure unlösl.)	0,0600		
Sand	0.0344		
	0,9888		

Diese Zahlen scheinen auf den ersten Anblick eine ziemlich verwickelte Zusammensetzung anzudeuten, erinnert man sich jedoch der Eigenschaften des analysirten Minerals, so ist man veranlasst, das Eisen-, Mangan- und Kupferoxyd, und wahrscheinlich vielleicht auch das Zinkoxyd vielmehr für eine zufällige Beimischung, als für einen wesentlichen Bestandtheil des Minerals zu halten.

Die verschiedenartigen Streifen in der Masse und selbst in den Krystallen lassen vermuthen, dass die genannten Oxyde als färbende Mittel zwischen den krystallinischen Molekülen vertheilt sind. Die geringe Menge Wasser, welche das Mineral beim Glühen verliert, zeigt die Gegenwart eines Eisen- oder Manganoxydhydrats an. Die Höhlungen und Riefen auf den Krystallflächen endlich beweisen, dass die Krystallisation durch die Gegenwart der fremdartigen Körper, die so mit eingeschlossen wurden, gehemmt worden ist. Dies ist übrigens ein Umstand, welcher sich ziemlich häufig bei der Krystallisation der Salze findet. Abstrahirt man daher von den als zufällig beigemischt bezeichneten Substanzen, so muss man das Mineral als eine einfache Verbindung von Bleioxyd mit Vanadinsäure betrachten, deren Sauerstoffmengen sich verhalten wie 2 : 3; die Formel des Minerals würde demnach sein $2PbO, VO_3$.

Die Rechnung verlangt:

2PbO	2789,290	70,68
VO_3	1156,892	29,32
	3946,182	100,00

Unter den schon bekannten Verbindungen des Bleioxyds mit Vanadinsäure besitzt keine die an dem beschriebenen Mineral beobachtete Krystallform. Ebenso unterscheiden sich jene wesentlich durch ihre Zusammensetzung. Das von Zimapan in Mexico kommende Mineral ist nur in krystallinischer Masse ohne bestimmbare Form gefunden worden. Berzelius, der es analysirte, schrieb ihm die Formel $PbCl + 2PbO + 3PbO, VO_3$ zu.

Das vanadinhaltige Blei von Wanlockhead findet sich in purpurrothen Concretionen oder in honiggelben, dem phosphorsauren Blei ähnlichen, sechsseitigen Prismen.

Seine Zusammensetzung ist nach Thomson:

Vanadinsäure	23,44
Bleioxyd	66,33
Zinkoxyd	9,51
Eisenoxyd	0,16
	99,44

Die übrigen in Concretionen vorkommenden vanadinsauren Bleiverbindungen, wie der Dechenit und die von mir (*Ann. d. Mines.* 3. *Sér. tom. XI*, 161. D. J. XI, 134) beschriebene Substanz, stehen weder hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften noch zufolge ihrer Zusammensetzung mit dem eben betrachteten Mineral in Beziehung. Das letztere scheint mir bei Classification der Species einen bestimmten Platz zu verdienen, und ich erlaube mir, für dasselbe den Namen Descloizit, nach Descloizeaux, vorzuschlagen.

Descloizeaux hat die Krystallform dieses Minerals beschrieben, die mit keiner der andern Bleiverbindungen übereinstimmt (*Ann. d. Chim. et de Phys.* 3. *Sér. t. XLI, p.* 78).

---

5) *Gymnit von Fleims.*

Von diesem nicht häufig auftretenden Mineral, welches sich nach Liebener im Fleimser Thal (Südtyrol) in amorphen gelblichen Körnern, in Bruch, Glanz, Durchsichtigkeit dem arabischen Gummi sehr ähnlich, findet, hat Oellacher (Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt I, No. 4, pag. 608) eine Analyse ausgeführt, welche mit der einzigen bisher von Thomson gelieferten gut übereinstimmt.

Oellacher erhielt für 100 Th.:

	$\dddot{Si}$	40,40	entsprechend der Formel $\dot{Mg}\dddot{Si} + \dot{Mg}\dot{H}_3$
	$\dot{Mg}$	35,85	
	$\dot{H}$	22,60	
als Apatit	Cl, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, $\dot{Ca}$	0,77	
	$\dddot{Fe}$	0,38	

Das Mineral findet sich im Fleimserthal als Gangausfüllung im Serpentin, und zwar theils in durchsichtigen, theils in matten weissen Varietäten, die in Härte und spec. Gew. von einander abweichen. Vor dem Löthrohr schnell erhitzt zerspringen die durchsichtigen Exemplare, allmählich erwärmt ist der Gymnit an den Kanten nur schwierig bei starkem Feuer schmelzbar; er phosphorescirt nach langem Glühen.

---

6) *Ueber die Methoden zur Bestimmung des Kupfers in Mineralien und Kunstprodukten*

theilt Rivot (*Compt. rend. XXXVIII, pag.* 868) einige Bemerkungen mit. Er hatte bei der Ausführung zahlreicher Analysen von Kupfermineralien der Reihe nach die hauptsächlichsten Methoden der Kupferbestimmung angewendet und gefunden, dass jede derselben unter bestimmten Umständen je nach dem Reichthum der zu analysirenden Probe und der Natur der beigemischten Metalle einige Vortheile bietet, dass sie aber häufig in Folge dieser Beimischungen fehlerhaft sind.

Die Prüfung dieser Methoden veranlasste ihn, ein neues Verfahren zu wählen; dasselbe wurde seit zwei Jakren in der *Ecole des Mines* angewendet und hat sich als gut bewährt.

Es beruht auf der Unlöslichkeit des Schwefelcyankupfers CyS_2Cu_2 und der Leichtlöslichkeit aller übrigen Schwefelcyanmetalle in einer sauren Flüssigkeit.

Das Verfahren besteht in Folgendem:

1) Man bereitet unter Vermeidung oxydirender Mittel eine salzsaure Lösung der Substanz.

2) Man verwandelt das Salz durch ein Reductionsmittel (unterphosphorige Säure oder schweflige Säure) in Oxydulsalz und fügt eine verdünnte Lösung von Schwefelcyankalium hinzu, welche nur das Kupfer und zwar sogleich und vollständig fällt.

3) Man bestimmt das Kupfer, indem man das so erhaltene Schwefelcyanmetall CyS_2Cu_2 bei mässiger Tempe-

ratur trocknet. (Zur Controle verwandelt man das Kupfer in Schwefelkupfer Cu_2S, indem man es in einem tarirten Porzellantiegel unter Abschluss der Luft mit etwas Schwefel schmilzt.)

Dieses allgemeine Verfahren kann abgekürzt werden, wenn die zu untersuchende Substanz (ausser dem Kupfer) keine durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle enthält. Man löst dann alle Metalle in Salzsäure und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird durch Schmelzen mit etwas Schwefel in Cu_2S verwandelt.

Rivot hat dies Verfahren häufig zur Analyse von Bronzen angewendet, und hält es für geeignet zur vollständigen Analyse dieser Legirungen.

---

7) *Ueber die Darstellung des Inulins*

theilt C. J. Thirault (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. tom. XXV*, pag. 205) Folgendes mit:

Das Inulin ist schwer vollkommen weiss und in einigermassen beträchtlicher Menge zu erhalten. Behandelt man einfach die Alantwurzel mit kochendem Wasser und concentrirt die Flüssigkeiten, um das Inulin auszuscheiden, so wird es nur durch häufig wiederholtes Behandeln mit Kohle, welche eine grosse Menge absorbirt, hinlänglich weiss erhalten.

Leichter kommt man auf folgende Weise zum Ziel. Man erschöpft durch Verdrängung mit kochendem Wasser eine gewisse Menge Alantwurzel, so dass man eine sehr reichhaltige Flüssigkeit hat und ein langes Abdampfen vermindert. Die Flüssigkeit wird bis auf 10 bis 12 Aräometergrade verdunstet und das doppelte Volumen 81-grädiger Alkohol hinzugefügt; das Inulin fällt als fast weisses Pulver. Löst man dasselbe in wenig destillirtem Wasser, behandelt die Flüssigkeit mit etwas gewaschener Thierkohle und fällt sie abermals mit dem doppeltem Volumen 81-grädigem Alkohol, so erhält man einen rein

weissen Niederschlag von Inulin, welcher, da er mit Alkohol imprägnirt ist, sehr schnell trocknet.

Diese Methode ist trotz der Anwendung des Alkohols nur mit sehr geringen Kosten verbunden, da dieser nicht verloren geht, sondern nur verdünnt wird.

---

8) *Kaustisches Natron*

macht Will. Chisholm (*Chem. Gaz.* Jan. 1854. No. 270, pag. 39) folgendermassen:

Er bringt ein Gemisch von Torfkohle und Kochsalz in den trocknen Kalkreiniger der Leuchtgasfabriken, wo sich beim Durchgang des Gases das Schwefelammonium des letztern mit dem Kochsalz in Schwefelnatrium und Chlorammonium zersetzen soll. Die löslichen Salze werden dann entweder mit Wasser ausgezogen, die Lösung verdampft und der Rückstand erhitzt, um den Salmiak zu sublimiren; oder die trockne Masse als solche wird sublimirt, wobei in der Retorte Soda und Kohle zurückbleibt. Daraus wird die Soda ausgezogen und die Kohle wieder von Neuem angewendet.

Auch schlägt der Verf. vor, kohlensaures Ammoniak in eine Retorte, die Kohle und Kochsalz enthält, zu leiten wobei Soda und Salmiak entstehen sollen.

---

9) *Ueber die Wasser-, Aether- und Säure-Theorie.*

Von Ch. Gerhardt.

Ich lese so eben in einem der letzten Hefte der Annalen der Chemie und Pharm. (XC, 46) einen von Herrn Kolbe direct an Herrn Williamson gerichteten Aufsatz, in welchem meiner mehrmals auf eine Art gedacht ist, die ich nicht ohne Antwort lassen kann. Es ist dies zum zweiten Mal, dass Herr Kolbe mir die Ehre erzeugt, meine Ansichten und Arbeiten zu besprechen, und zwar in einem Tone, welchen ich mir gegen Niemand erlauben würde. Gern hätte ich auch diesmal die Angriffe dieses

reizbaren Chemikers unberücksichtigt gelassen, wenn nicht deren Wiederholung in Liebig's Annalen dem deutschen Publikum als der Ausdruck von Liebig's eigener Meinung erscheinen könnte*).

Uebrigens liegt es mir blos daran, einen, die Vaterschaft der angefochtenen Theorien betreffenden historischen Irrthum zu berichtigen, und meine Rechte auf ein Eigenthum zu vindiciren, für welches mir seit Jahren so viele Angriffe und Schmähungen zu Theil geworden sind.

Herr Kolbe erglüht vor Unwillen über „die," wie er sie nennt, „Williamson'sche Wasser-, Aether- und Säure-Theorie." Ich begreife nicht, wie eine Theorie, deren erste und wichtigste Punkte vor mehreren Jahren durch mich aufgestellt wurden, jetzt auf einmal zur Williamson'schen Theorie geworden ist. Wer hat denn zuerst gesagt, das Wasser sei H_2O und nicht HO; Kalihydrat sei KHO und nicht KO,HO; Kaliumoxyd sei K_2O und nicht KO; Aether sei Ae_2O und nicht AeO; sogenannte wasserhaltige Salpetersäure sei NHO_3 und nicht NO_5,HO etc.? Wer hat denn zuerst gesagt, der Alkohol sei die Weinsäure des Wassers? Wer hat denn die Schreibweise ersonnen, welcher sich Williamson und die andern englischen Chemiker bedienen, um diese Zusammensetzungsdifferenzen auszudrücken? . . . .

Es ist ganz gleichgültig für den Grund der Sache, wie man in diesen Formeln die Elemente gruppirt; ich habe mich schon längst, in einer mit Chancel abgefassten Notiz, über den wahren Sinn der sogenannten rationellen Formeln ausgesprochen. Der Hauptpunkt aber, welcher

---

*) Wir glauben kaum, dass diese Besorgniss gegründet ist. Die Redaktion einer wissenschaftlichen Zeitschrift muss oft Ansichten ihre Spalten eröffnen, welche mit den ihrigen nicht übereinstimmen, ja denselben geradezu entgegengesetzt sind, sobald sie nicht einseitig einer gewissen Richtung huldigen, sondern das Journal zu einem Archiv der neuesten Geschichte der Wissenschaft machen will. Wir wenigstens müssen entschieden erklären, dass wir keineswegs gemeint sind, die Vertretung aller in diesem Journale unter den Namen ihrer Verfasser mitgetheilten Artikel zu übernehmen.

D. Red.

jetzt die Chemiker in zwei Parteien trennt, liegt *in dem relativen Atomgewicht* zwischen Oxyden und Oxydhydraten, Aether und Alkohol, sogen. wasserfreien und sogen. wasserhaltigen einbasischen Säuren. Nach der ältern Schule sind in allen Oxydhydraten, im Alkohol wie in den sogen. wasserhaltigen einbasischen Säuren die Elemente des Wassers enthalten. *Dies nun habe ich zuerst vor allen andern Chemikern geläugnet.* Kalihydrat, Alkohol, Essigsäure, sagte ich, enthalten kein Wasser; Berzelius und die ältere Schule verdoppeln die Atomgewichte dieser Körper und meinen, sie enthalten Wasser. Dies ist der Fundamentalunterschied zwischen den beiden Theorien.

Lange Zeit bin ich allein, mit Laurent, der Vertheidiger meiner Meinung geblieben; später schloss sich uns Chancel an und noch später Williamson. Beide letztern Chemiker haben fast zu gleicher Zeit ihre vortrefflichen Versuche über die Aether veröffentlicht; ihre Resultate waren wichtige Beiträge zur weitern Begründung der neuen Theorie, um die sich allerdings Williamson eigene Verdienste erworben hat; aber lange vor ihm derivirten Laurent und ich vom Wasser den Alkohol und den Aether, und schrieben sie AeHO und Ae_2O; und, was die wasserfreien Säuren betrifft, so waren sie von mir entdeckt, ehe noch Williamson sich darüber aussprach.

Was übrigens die im Streite begriffenen Fragen selber betrifft, so verweise ich auf den nächstens erscheinenden 4ten Band meiner organischen Chemie, wo dieselben zur Genüge entwickelt und beantwortet sind.

Literatur.

Leitfaden für die qualitative chemische Analyse etc. von Dr. C. F. Rammelsberg, Professer a. d. Universität u. am K. Gewerbeinstitut zu Berlin. Dritte Aufl. Berlin bei C. G. Lüderitz. 1854.

Theoretische, praktische und analytische Chemie in ihrer Anwendung auf Künste und Gewerbe. Von Dr. Sheridan Muspratt. Uebersetzt und bearbeitet von F. Hohmann. Zweite Lieferuug. Braunschweig. Schwetschke und Sohn.

LVIII.
Ueber die Entsilberung des Bleies mittelst Zink.

Von

Georges Montéfiore-Levy.

(Aus den *Ann. des travaux publics de Belgique* vom Verf. mitgetheilt.)

Bei einer metallurgischen Reise durch Wallis hatte ich Gelegenheit, den Entsilberungsprocess des Bleis durch Zink ausführen zu sehen. Derselbe ist dort unter dem Namen Parke's Methode (vom Erfinder Parke) bekannt. Ich habe alle einzelnen Operationen dieses Verfahrens kennen gelernt, und bin somit in den Stand gesetzt, eine kurze Beschreibung desselben zu liefern.

Die Operationen sind folgende:

1) Schmelzung des silberhaltigen Bleis und des angewendeten Zinks,
2) Trennung des silberhaltigen Zinks von dem Blei, das es enthalten kann,
3) Destillation des silberhaltigen Zinks,
4) Reinigung des entsilberten Bleis, um es in eine für den Handel geeignete Form zu bringen.

1. *Schmelzung des silberhaltigen Bleis und des angewendeten Zinks.* Diese Operation wird in zwei halbkugelförmigen Schmelzkesseln ausgeführt. Diese sind mit platten Rändern versehen, welche auf der Mauer des Ofens aufliegen.

Der grössere von beiden Kesseln ist zur Schmelzung des Bleis bestimmt. Er muss ungefähr 6 Tonnen (6000 Kilogrm.) dieses Metalls fassen; seine Wände sind $2^1/_2$ Centim. dick. Unmittelbar daneben befindet sich in demselben Ofen der Kessel, in welchem das Zink geschmolzen wird; er ist viel kleiner als der erste und ist mit einer Handhabe versehen, durch welche er in die Höhe gehoben werden kann. —

Die Fig. 1. auf Tab. II. zeigt die Einrichtung des Heerdes, welcher sehr klein ist, und dessen Rost sich unter dem

Kessel mit dem Blei befindet. Die Flamme, welche den grossen Kessel erwärmt hat, schlägt erst unter den kleinen Kessel und dann in den Schornstein. Durch Schieber kann man, was unerlässlich ist, den Zug und folglich die Temperatur nach Willkühr reguliren. Das ganze Mauerwerk erhebt sich nicht über 0,90 Meter über den Boden, damit die Arbeiter leicht an dem Kessel arbeiten können.

Wenn das Blei fast vollkommen in dem grossen Kessel geschmolzen ist, so trägt man das Zink in den kleinern Kessel ein; sind darauf beide Metalle vollständig in Fluss, so bringt man das Zink in den Kessel mit dem Blei. Dies geschieht, indem zwei Arbeiter den kleinen Kessel mittelst einer in die Handhaben desselben gesteckten Eisenstange über den grossen Kessel heben. Zwei andere Arbeiter kippen ihn um und lassen das Zink auf ein Mal zu dem Blei fliessen.

Der kleine Kessel wird sogleich wieder an seinen Platz gebracht; darauf rühren die vier Arbeiter beide Metalle mittelst einer langen gebogenen Stange 4 bis 5 Minuten lang so innig als möglich zusammen.

Lässt man jetzt das Ganze ruhig stehen, so bildet sich allmählich auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse eine Art Schaum von runzligem Ansehen. Dieser zeigt sich schon in dem Augenblicke, in welchem man das Zink zusetzt, bevor man umgerührt hat.

Nach ungefähr 5 Minuten schwimmt alles Zink auf der Oberfläche; dasselbe enthält sämmtliches Silber und die übrigen fremdartigen Körper, wie Schwefel, Arsenik und Antimon, welche dem Blei beigemischt sein konnten. Mit Hülfe grosser durchbohrter Löffel von Eisenblech schöpft man diese Art Magma ab und häuft es neben dem Kessel auf.

Die Menge des angewendeten Zinks richtet sich nach dem Silbergehalt des Bleis. Für Blei, welches in der Tonne von 1,000 Kilogrm. 14 englische Unzen Silber enthält, genügt 1 p. C. Zink.

2) *Trennung des silberhaltigen Zinks von dem Blei, welches es enthalten kann.* Der Zinkschaum enthält eine beträchtliche Menge Blei. Dieses entfernt man durch eine Um-

schmelzung bei nicht hoher Temperatur. Zu dem Zweck bringt man die Masse in Retorten von unschmelzbarem Thon (Tab. II. Fig. 2), deren Form der der Gasretorten ähnlich ist, und welche wie diese geschlossen sind. Am hinteren Ende sind sie mit einer Art Schnauze versehen, welche ausserhalb des Mauerwerks, auf dem sie unten ruhen, mündet.

Der Ofen, welcher sehr klein ist, enthält nur zwei solche Retorten. Er ist fast eben so wie die zur Reduction der Zinkerze dienenden Lütticher Oefen construirt.

Man erhitzt gelinde, ohne den Schmelzpunkt des Bleis zu übersteigen. Je nachdem dieses schmilzt, läuft es durch die untere Oeffnung der Retorte aus, und man sammelt es in einem Bassin. In der Retorte bleibt ein Rückstand von silberhaltigem Zink, welches man durch die vordere Oeffnung herausnimmt.

3. *Destillation des silberhaltigen Zinks.* Das Silber wird durch Destillation abgeschieden.

Der Ofen, in welchem diese Destillation vorgenommen wird, ist fast halbkreisförmig. Der Heerd befindet sich im Mittelpunkt und erhitzt 5 oder 6 Töpfe von unschmelzbarem Thon, welche, wie Tab. II. Fig. 3 zeigt, aufgestellt sind. Diese in Fig. 4 dargestellten Töpfe stehen auf ihrem Boden und werden von oben gefüllt.

C ist die Oeffnung, durch welche sie gefüllt werden; dieselbe ist während der Operation durch einen viereckigen Ziegelstein geschlossen.

A ist ein kleines, in den Boden des Topfes gebohrtes Loch, welches vor der Füllung durch einen Thonpfropfen verstopft wird. Es dient zur Entfernung der nach der Destillation bleibenden Rückstände.

B dient zur Ableitung und Condensation des sich verflüchtigenden Zinks.

Dieser Ofen gleicht also hinsichtlich der Disposition der Schmelztöpfe den englischen Oefen, hinsichtlich der Art und Weise der Condensation aber den Lütticher Oefen. Nach Beendigung der Destillation nimmt man die Rückstände heraus und treibt, nachdem man etwas Blei hinzugefügt hat, wie gewöhnlich ab.

Das gesammelte Zink dient zur Entsilberung neuer Quantitäten Blei.

Ueber die Kosten, welche dieses Verfahren veranlasst, habe ich keine genauen Angaben erhalten, es ist mir folglich unmöglich, einen Vergleich zwischen der Parke'schen und der Pattinson'schen Methode anzustellen.

Nach Nevill, welcher beide Verfahren angewendet hat, giebt das Parke'sche entschieden eine beträchtlichere Ausbeute an Silber. Seinen Angaben zufolge beträgt der Verlust an Blei in seinen Hütten durchschnittlich 1 p. C. des angewendeten Bleies. Der Verlust an Zink $^3/_5$ von der dem Blei beigemischten Menge Zink.

Uebrigens ist mir bekannt, dass in der Hütte von Llanelly, welche ehemals nach der Pattinson'schen Art eingerichtet war, die zwanzig Kessel, die zur Umschmelzung des Bleis dienten, durch zwei der beschriebenen Art von nahe gleicher Grösse ersetzt worden sind.

Man wirft der Parke'schen Methode eine Verminderung der Qualität des Bleies vor. Doch halte ich dies für unbegründet, denn das aus der Hütte von Simes und Co. hervorgehende Blei findet sich seit einem Jahre im Handel und ist durchaus als vortrefflich bekannt.

Man unterwirft es ausserdem, bevor man es in den Handel bringt, zur Entfernung des möglicherweise darin enthaltenen Zinks folgender Behandlung:

4. *Reinigung des Bleies.* Man bringt das Blei auf den Boden eines Reverberirofens von sehr niedriger Wölbung, schliesst alle Ofenthüren, und erhitzt ziemlich rasch bis zur Dunkelrothglühhitze.

Darauf öffnet man die Thüren; die einströmende Luft oxydirt das Zink und bildet auf der Oberfläche des Metalles eine weissliche Kruste. Diese wird von Zeit zu Zeit abgenommen und die Temperatur auf dem Punkte erhalten, dass das Zink verbrennen kann, das Blei aber nicht wesentlich oxydirt wird.

Wenn die Oberfläche glänzend bleibt, nimmt man das Blei aus dem Ofen und giesst es in für den Zweck geeignete Barren.

Noch ist zu bemerken, dass die Pattinson'sche Methode in der Regel ebenfalls eine Umschmelzung des Bleies verlangt. Diese wird in grossen Oefen vorgenommen, in welchen man das Metall, ohne es umzurühren, ziemlich lange flüssig erhält.

LIX.
Chemische Notizen.

Von

Samuel W. Johnson

aus New-York.

1) *Chromsaures Kali - Ammoniak.*

Wird eine warmgesättigte Lösung von doppelt-chromsaurem Kali mit concentrirtem Ammoniak gesättigt und die Flüssigkeit allmählich steigender Kälte in einer Frostmischung ausgesetzt oder unter einer Glocke über Aetzkali der Verdunstung überlassen, so erhält man gelbe Krystalle, deren Analyse zu der Formel

$$KO, CrO_3 + NH_4O, CrO_3$$

führte.

	Gefunden.	Berechnet.
CrO_3	57,97 — 58,03	58,14
KO	27,33	26,97
NH_4O		14,88

Das Salz verliert an der Luft Ammoniak und die Krystalle werden rothgelb. Obwohl die Krystalle nicht gemessen wurden, schienen sie doch, wie sich im Voraus erwarten liess, isomorph mit schwefelsaurem Kali zu sein.

2) *Chromsaures Natron. Leichte Bereitungsweise desselben.*

Das vorher beschriebene Salz ist wasserfrei, wie zu erwarten war, da sowohl das chromsaure Kali als das chromsaure Ammoniumoxyd wasserfrei sind. Da aber das chromsaure Natron bei niederer Temperatur in Verbindung mit Wasser krystallisirt, so schien es von Interesse, das

Verhalten zwischen Lösungen von chromsaurem Kali und chromsaurem Natron in der Kälte zu untersuchen. Es wurde deshalb eine Lösung von doppelt-chromsaurem Kali mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Lösung bei 0° verdunstet. Es bildeten sich schöne citrongelbe Krystalle, die in kalter trockner Luft verwitterten und bei 20 — 21° schmolzen. Sie enthielten keine Spur von Kali, sondern ergaben sich bei der Analyse als reines chromsaures Natron, $NaO, CrO_3 + 10HO$, dem Glaubersalze entsprechend.

	Gefund.	Berechn.
HO Mittel aus 2 Versuchen	52,62	52,32
NaO		18,14
CrO_3	29,92	29,53

Dieses Verhalten giebt ein leichtes Mittel an die Hand zur Darstellung von reinem chromsauren Natron.

3) *Ueber Kartoffel-Fuselöl. Vorkommen von Propylalkohol und Caprinsäure in demselben.*

Eine Partie Fuselöl, welches aus Magdeburg bezogen war, wurde wiederholter Destillation unterworfen, um den flüchtigen Theil desselben auf einen Gehalt von Butylalkohol nach der Methode von Wurtz (dies. Journ. LVII. p. 305) zu prüfen. Das Fuselöl begann bei 93° zu sieden, aber der Siedepunkt stieg rasch auf 131°. Wurtz fand, dass bei dem von ihm untersuchten Oele der Siedepunkt zwischen 108 und 118° sehr langsam stieg. Die ganze Menge des Oeles wurde, um sie von Aethylalkohol zu befreien, mit Wasser gewaschen, wobei auch ein Theil des etwa vorhandenen Propylalkohols (dies. Journ. LX, p. 205) aufgelöst werden musste. Das Volumen verminderte sich bedeutend. Der Rückstand wurde über Chlorcalcium entwässert und dann destillirt. Er kam bei 110° ins Sieden, aber der Siedepunkt stieg rasch auf 120°. Da jedoch Chlorcalcium in der Flüssigkeit aufgelöst war, so sind diese Thermometerangaben ohne Werth. Die Flüssigkeit wurde mehrmals destillirt. Der zwischen 108° und 118° übergehende Theil wurde in der Siedhitze 24 Stunden lang mit Aetzkali behandelt. Er besass ursprünglich einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch, der durch die

Einwirkung des Kalis etwas modificirt wurde. Die auf's Neue destillirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure gemischt, die Mischung mit kohlensaurem Kali neutralisirt, eingetrocknet und mit siedendem absoluten Alkohol behandelt. Dieser zog ein Salz aus, welches sich beim Erkalten als voluminöse krystallinische Masse ausschied, die sich beim Trocknen auf eine sehr kleine Menge reducirte. Hier und da bemerkte man in derselben deutliche kleine Krystallnadeln. Beim Glühen des getrockneten Salzes gaben zwei Versuche 27,63 und 27,78 p. C. Kali, aus dem schwefelsauren Kali berechnet.

Amylschwefelsaures	Kali	enthält	22,88	p. C. Kali.
Butylschwefelsaures	„	„	24,55	„ „
Propylschwefelsaures	„	„	26,68	„ „
Aethylschwefelsaures	„	„	28,74	„ „

Die Menge der erhaltenen Substanz war nicht hinreichend für weitere Prüfungen. Es scheint jedoch, dass vielmehr Propylalkohol als Butylalkohol in dem Fuselöl enthalten war.

Als die Rückstände von der Bereitung des Amylalkohols destillirt wurden, blieb in der Retorte, nachdem der Siedepunkt bis auf 400° gestiegen war, eine röthlichbraune Flüssigkeit, die sich leicht mit Schwefelsäure vermischen liess. Aus dieser Mischung schied Wasser eine theerartige Substanz ab, welche sich in verdünnter Kalilauge vollkommen löste und dabei den bekannten Geruch des Rautenöls (Caprinaldehyd) entwickelte. Hierdurch wurde das Vorhandensein von Caprinsäure wahrscheinlich gemacht. Rowney's Notiz über das Vorkommen von Caprinsäure im schottischen Korn-Fuselöle (d. Journ. LIV, pag. 211 und LVI, pag. 346) war mir, als ich diese Beobachtung machte, noch nicht bekannt. Nachdem ich dieselbe gelesen hatte, wendete ich Rowney's Methode zur Bereitung von caprinsaurem Baryt, nämlich Fällung der ammoniakalischen Lösung des Rückstandes durch Chlorbaryum und Umkrystallisiren des Salzes mit heissem Wasser, an. Das erhaltene Salz gab beim Glühen 31,64 p. C. Baryt. Die Berechnung fordert für caprinsauren Baryt: 31,90 p. C. Das Kartoffel-Fuselöl enthält demnach ebenfalls Caprinsäure.

4) *Verbindung von Amylalkohol mit Chlorcalcium.*

Beim Entwässern von Amylalkohol durch Chlorcalcium bemerkte ich, dass das Salz sich in beträchtlicher Menge in Amylalkohol auflöste. Der Amylalkohol, welcher einige Tage mit Chlorcalcium in Berührung gewesen war, wurde abgegossen und der Destillation unterworfen. Hierbei geschah es, dass sie bei der ersten Einwirkung der Wärme sich trübte, nachher aber wieder klar wurde, als sie den Siedepunkt erreichte. Die Destillation ging eine Zeit lang gut von Statten, bis die Lösung so concentrirt und so heiss geworden war, dass das Hydrat des Chlorcalcium sich zersetzte und Wasser überging. Durch fortgesetztes Erhitzen konnte alles Wasser abdestillirt werden, worauf in der Retorte eine gelbe syrupartige Flüssigkeit zurückblieb, die beim Erkalten durchsichtige Krystalle absetzte. Diese Krystalle zerflossen an der Luft unter Entwicklung eines starken Geruchs nach Amylalkohol. In Wasser lösten sie sich unter Entwicklung von Wärme rasch auf und Amylalkohol schied sich in beträchtlicher Menge ab. Bringt man frisch bereitetes wasserfreies Chlorcalcium in einem sorgfältig verschlossenen Gefässe mit reinem Amylalkohol zusammen, so erhält man nach einiger Zeit sehr grosse Krystalle. Das Chlorcalcium löst sich aber nur langsam selbst bei höherer Temperatur in Amylalkohol auf. Es wurde versucht, die Verbindung zu analysiren, aber ohne befriedigendes Resultat. Die anhängende honigdicke Lösung und die stark wasseranziehende Eigenschaft der Verbindung machten es unmöglich, dieselbe in einem für die Analyse geeigneten Zustande herzustellen. Unzweifelhaft ist dieselbe jedoch analog der Verbindung des Aethyl- und Methylalkohols mit Chlorcalcium zusammengesetzt.

LX.
Ueber den Caprylalkohol und seine Derivate.

Von

Jules Bouis.

(*Compt. rend. XXXVIII, 935.*)

Ich habe früher die Bildung und die hauptsächlichsten Eigenschaften des Caprylalkohols beschrieben, und mir damals vorbehalten, in einer Monographie des Ricinusöls vollständigere Mittheilungen über denselben zu geben. Da mir jedoch besondere Umstände nicht gestatteten, diese umfangreiche Arbeit zu vollenden, führe ich gegenwärtig nur das an, was sich auf den Caprylalkohol bezieht, um über die Zusammensetzung desselben vollständigen Aufschluss zu ertheilen. Denn diese ist von Einigen, welche meine Arbeiten widerholt und unreine Produkte erhalten haben, falsch angegeben worden.

Der Caprylalkohol, $C_{16}H_{18}O_2$, ist eine durchsichtige, farblose, ölartige Flüssigkeit, welche, wie die ätherischen Oele, auf Papier Flecken hervorbringt, unlöslich in Wasser ist, dagegen löslich in gewöhnlichem Alkohol, Holzgeist, Aether, Essigsäure; er löst Fette, Harze, Schwefel, Phosphor und Jod sehr leicht auf; brennt mit schöner weisser Flamme und ist ohne Einfluss auf polarisirtes Licht. Seine Dichte ist bei 17° 0,823; er siedet unter einem Druck von 760 Mm. bei 179°.

Schwefelsäure verwandelt ihn in Caprylschwefelsäure, welche sich mit Basen verbinden kann, oder in einen flüssigen, mit ölbildendem Gase, Amylen etc. isomeren Kohlenwasserstoff. Letzterer kann auch mittelst geschmolzenen Zinkchlorürs erhalten werden.

Kalium und Natrium reagiren auf den Caprylalkohol und liefern Verbindungen, in welchen ein Theil des Wasserstoffs durch Metall ersetzt ist. Chlorcalcium geht mit ihm eine deutlich krystallisirende Verbindung ein, welche

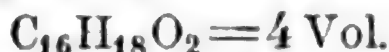
in der Kälte löslicher ist, als in der Wärme, und von Wasser zersetzt wird.

In Folgendem werde ich die Darstellung und Reinigung des Caprylalkohols genau beschreiben und zugleich angeben, welche Produkte sich während der Operation bilden.

Das Ricinusöl giebt bei der Behandlung mit Kali immer ein Viertheil seines Gewichts Fettsäure und ein Viertheil seines Volumens vollkommen farblosen Alkohol; das Uebrige ist ein Gemisch einer flüssigen Fettsäure, ähnlich der Oelsäure, und einer festen von der Zusammensetzung der Aethalsäure.

Der durch wiederholtes Destilliren über Kalistücken gereinigte Alkohol destillirt vollständig ohne sich zu färben und ohne seinen Siedepunkt zu ändern.

Die zahlreichen Analysen, welche ich mit den aus amerikanischen, französischen und deutschen Oelen erhaltenen Produkten ausgeführt habe, stimmen mit der Formel



$$C_{16}H_{18}O_2 = 4 \text{ Vol.}$$

Auch wurde diese Formel durch mehrfache Bestimmungen der Dampfdichte bestätigt. Gleiche Resultate gab der bei Behandlung der reinen Ricinolsäure mit Kali gebildete Alkohol.

Um über die Zusammensetzung des Caprylalkohols Aufschluss zu geben, führe ich die Eigenschaften und die Darstellung der hauptsächlichsten Derivate an.

Das *Caprylen*, $C_{16}H_{16}$, ist eine farblose, das Licht brechende Flüssigkeit von ziemlich starkem Geruch; sie löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether, und brennt mit sehr leuchtender Flamme; ihre Dichte ist bei 17° 0,723, sie siedet ohne sich zu zersetzen bei 125° unter einem Druck von 760 Mm. Die berechnete Dampfdichte ist 3,86 = 4 Vol. Das Mittel aus mehreren Versuchen gab 3,86.

Dieser Kohlenstoff wurde durch Destillation entweder über Schwefelsäure oder über geschmolzenem Chlorzink erhalten. Bei Einwirkung gewöhnlicher oder rauchender Schwefelsäure bildet sich, je nach der Dauer des Contakts, Caprylschwefelsäure, $2SO_3, C_{16}H_{17}O, HO$, oder ein Gemisch

von Caprylen und schwefelsaurem Aethyloxyd, oder endlich ein mit Caprylen isomerer Kohlenwasserstoff, der jedoch andere Eigenschaften besitzt. Seine Dichte ist 0,814; er siedet bei 250° und sein Siedepunkt erhöht sich schnell, sein Geruch wird dann unerträglich und erinnert an Schweiss.

Die Caprylschwefelsäure ist flüssig, farblos, syrupartig, in Wasser und Alkohol leicht löslich; beim Erhitzen schwärzt sie sich und zersetzt sich. Wird die Lösung zum Kochen erhitzt, so bildet sie wieder Caprylalkohol. Man erhält sie auch, indem man caprylschwefelsauren Baryt durch Schwefelsäure oder das entsprechende Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit in der Leere zur Trockne verdampft.

Das Barytsalz ist weiss, perlmutterglänzend und fettig, löst sich leicht in Wasser und Alkohol, aus welchem es sich bisweilen in nadelförmigen Krystallen abscheidet. Es zersetzt sich bei 100° oder wenn es zu lange im luftleeren Raum aufbewahrt wird. Zwischen Papier gepresst gab es bei der Analyse Zahlen, welche vollkommen mit der Formel $2SO_3, C_{16}H_{17}O, BaO + 3HO$ übereinstimmen.

Das Salz ist überaus bitter und hat einen sehr süssen Nachgeschmack. Es dient zur Bereitung der übrigen caprylschwefelsauren Salze, unter welchen ich nur das Kalisalz erwähne; dieses ist weiss, perlmutterglänzend, an der Luft unveränderlich, in Wasser und Alkohol löslich; in der Wärme fängt es an zu schmelzen und brennt, ohne zu verkohlen, mit leuchtender Flamme. Man erhält es durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalz oder direct durch Sättigen der Säure mittelst kohlensaurem Kali, unter Beobachtung der früher angegebenen Vorsichtsmassregeln. Es zersetzt sich über 100°. Seine Zusammensetzung ist

$$2SO_3, C_{16}H_{17}O, KO, HO.$$

Die Rechnung verlangt:

SO_3, KO	33,9
C	37,3
H	6,9

Die Analyse gab bei zwei verschiedenen Produkten:

SO_3KO	34,1	33,9
C	37,1	37,17
H	6,92	6,93

Von den verschiedenen Aethern, welche man mittelst des Caprylalkohols und Säuren erhalten kann, hebe ich nur den essigsauren, chlorwasserstoffsauren und jodwasserstoffsauren hervor.

Der essigsaure Aether, $C_{16}H_{17}O, C_4H_3O_3$, ist eine Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, löst sich nicht in Wasser und siedet bei 190°. Man kann ihn leicht aus Caprylalkohol und Essigsäure mit einem Strom von Chlorwasserstoffsäure, oder besser durch essigsaures Natron und Schwefelsäure erhalten.

Der chlorwasserstoffsaure Aether, $C_{16}H_{17}Cl$, ist flüssig, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol; die Lösung fällt Silbersalze nicht; er brennt mit russender, an den Rändern grün gefärbter Flamme, und besitzt einen sehr deutlichen Orangengeruch. Sein Siedepunkt liegt ziemlich unveränderlich bei 175°. Er wird direct mittelst Salzsäure und Alkohol oder mittelst Phosphorchlorid dargestellt.

Der jodwasserstoffsaure Aether, $C_{16}H_{17}J$, hat mit dem vorhergehenden viel Aehnlichkeit. Bei Darstellung desselben habe ich mehrere Erscheinungen beobachtet, die ich später beschreiben werde. Auch erhielt ich eine grosse Menge rothen Phosphor, und werde ein Mittel, ihn leicht zu gewinnen, angeben.

Lässt man Natrium auf den chlorwasserstoffsauren Aether wirken, so entfernt man alles Chlor und es bildet sich Capryl $\left\{\begin{matrix} C_{16}H_{17} \\ C_{16}H_{17} \end{matrix}\right\}$ oder Caprylen, $C_{16}H_{16}$, je nachdem man in der Kälte oder in der Hitze operirt. In der Kälte bedeckt sich das Natrium mit einer weissen Schicht von Chlornatrium, die sich beim Schütteln ablöst und durch eine neue ersetzt wird, bis die Substanz kein Chlor mehr enthält.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechn.
C=85,04 H=14,99	C_{16}=84,95
	H_{17}=15,04

Lässt man das Natrium in der Kälte so lange reagiren, als es noch angegriffen zu werden scheint, so erhält man eine Flüssigkeit, welche den Geruch und die Dichte des Caprylen besitzt; sie siedet wie dieses bei 124°; ihre Zusammensetzung ist $C_{16}H_{16} = 4$ Vol.

Die Analyse gab:

$$C = 85{,}59 \qquad C_{16} = 85{,}71$$
$$H = 14{,}40 \qquad H_{16} = 14{,}29$$

Die Dampfdichte wurde $3{,}80 = 4$ Vol. gefunden, die Rechnung verlangt 3,86.

Die Entstehung dieser Kohlenwasserstoffe ist von sehr interessanten Erscheinungen begleitet, und ist mit der Bildung anderer Substanzen, auf welche ich später zurückkommen werde, eng verbunden.

LXI.
Ueber die Farbstoffe der Blumen.

Von

E. Fremy und **Cloëz.**

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXV, p. 249.)

Unsere Kenntniss über die färbenden Substanzen der Blumen ist noch sehr unvollkommen, und es ist nicht zu leugnen, dass die Untersuchung derselben mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist; sie sind nicht krystallisirbar, verändern sich oft unter dem Einflusse der zur Isolirung derselben angewendeten Reagentien, und die Blumen, welche die lebhaftesten Farben besitzen, verdanken diese oft nur äusserst geringen Mengen der färbenden Substanz.

Verschiedene Ansichten sind über die Natur der die Blumen färbenden Stoffe ausgesprochen worden. Einige nehmen an, alle Farben der Blumen rühren nur von zwei färbenden Principien her, nämlich einem blauen, dem

Cyanin, und einem gelben, dem Xanthin. Nach Anderen soll eine Beziehung zwischen dem grünen Farbstoff der Blätter, dem Chlorophyll, und den die Blumen färbenden Substanzen bestehen. Sie stützen sich im Allgemeinen auf Betrachtungen, welche aus den Resultaten der Elementaranalyse dieser verschiedenen Principien abgeleitet sind. Nun ist aber das Chlorophyll niemals in reinem Zustande erhalten worden, es enthält wahrscheinlich schwankende Mengen fetter und eiweissartiger Substanzen, und ausserdem waren die färbenden Stoffe der Blumen noch fast unbekannt; es war daher unmöglich, aus der nothwendig unsicheren Zusammensetzung der unreinen näheren Bestandtheile weitere Schlüsse abzuleiten.

Eine Zeit lang schrieb man die blaue Farbe der Blumen der Anwesenheit von Indigo zu; allein Chevreul hat sicher nachgewiesen, dass Säuren den blauen Farbstoff der Blumen immer röthen, während die Farbe des Indigo selbst durch die stärksten Säuren nicht verändert wird.

Man sieht also, dass die Farbstoffe der Blumen einer genauern Untersuchung bedürfen; und zwar schien es uns nöthig, nicht sogleich zur Elementaranalyse Zuflucht zu nehmen, sondern vor allen Dingen die Methoden sorgfältig zu prüfen, mittelst deren man die Farbstoffe der Blumen ausziehen kann, und zu untersuchen, ob dieselben als besondere nähere Bestandtheile zu betrachten, oder ob sie alle auf einen und denselben Körper zurückzuführen sind, auf welchen die Pflanzensäfte verschiedenen Einfluss üben.

In Folgendem theilen wir die Resultate unserer ersten Untersuchungen mit.

Blauer Farbstoff der Blumen (Cyanin).

Wir geben dem blauen Farbstoff der Blumen den Namen Cyanin. Um ihn zu isoliren, behandeln wir die Blumenblätter von Kornblumen, Veilchen oder Iris mit kochendem Alkohol; die Blume wird sogleich entfärbt und die Flüssigkeit nimmt eine schöne blaue Farbe an.

Lässt man den blauen Farbstoff einige Zeit mit dem Alkohol in Berührung, so verschwindet die Farbe der Flüssigkeit allmählich und ist bald in Braungelb verwandelt.

Der Farbstoff hat in diesem Falle durch die fortgesetzte Einwirkung des Alkohols eine wirkliche Reduction erlitten, doch kann er, vorausgesetzt, dass er nicht zu lange mit Alkohol in Berührung war, seine ursprüngliche blaue Farbe wieder erlangen, wenn man den Alkohol an der Luft verdunstet.

Wird der bleibende Rückstand mit Wasser behandelt, so scheidet sich eine fettige, harzige Substanz ab; die wässrige Lösung, welche den Farbstoff enthält, wird mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt. Den Niederschlag, welcher schön grün gefärbt ist, kann man mit viel Wasser waschen und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzen; der Farbstoff bleibt in der wässrigen Lösung, welche man vorsichtig im Wasserbade verdampft; der Rückstand wird in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung endlich durch Aether gefällt, welcher das Cyanin in bläulichen Flocken abscheidet.

Das Cyanin ist unkrystallisirbar, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Säuren und saure Salze färben es sogleich roth, Alkalien grün. Es scheint sich wie eine Säure zu verhalten, wenigstens geht es mit Kalk, Baryt, Strontian, Bleioxyd etc. grüne Verbindungen ein, welche in Wasser unlöslich sind.

Reducirende Körper, wie schweflige Säure, phosphorige Säure, Alkohol, entfärben es; unter dem Einflusse von Sauerstoff erlangt es seine Farbe wieder.

Noch haben wir zu erwähnen, dass Moroz kürzlich aus den Kornblumen eine schöne blaue Substanz durch Alkohol ausgezogen hat.

Rother Farbstoff.

Denselben haben wir aus gewissen Dahlias, Rosen, Päonien etc. auf die für die Gewinnung des Cyanins angegebene Weise mittelst Alkohol ausgezogen; er wurde durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, und mit absolutem Alkohol und Aether gereinigt. Bei genauerer Untersuchung ergab sich, dass diese rothfärbende Substanz mit der blauen identisch ist, oder wenigstens aus einer Modification derselben hervorgeht. Sie findet sich in der rothen Mo-

dification, wenn die vegetabilischen Säfte, mit welchen sie in Berührung kommt, sauer reagiren. Wir haben diese saure Reaction in den Säften aller rothen oder rosa Blumen nachgewiesen, während die Säfte der blauen Blumen immer neutral sind.

Wir haben die meisten der im Pariser Museum gezogenen rothen oder rosa Blumen mit Alkalien behandelt und gefunden, dass sie erst blau, dann schön grün gefärbt werden.

Nicht selten nehmen rosa Blumen, wie die Malven und besonders der *Hibiscus syriacus*, beim Verwelken eine blaue und dann grüne Farbe an; diese Umwandlung rührt, wie wir uns überzeugt haben, von der Zersetzung einer stickstoffhaltigen organischen Substanz her, die sich in den Blumenblättern in grosser Menge findet; das sich bildende Ammoniak färbt diese blau oder grün; Säuren geben ihnen ihre rosa Farbe wieder.

Diese Farbenveränderung der rosa Blätter beobachtet man auch bei einer sehr schnellen Austrocknung derselben. z. B. in der Leere. In diesem Falle lässt sich schwer annehmen, dass die Zersetzung einer stickstoffhaltigen Substanz hinreichend vorgeschritten sei, um Ammoniak zu bilden; doch ist erstlich zu bemerken, dass jetzt die Färbung ins Violette spielt, und nie vollkommen grün wird, und zweitens entwickelt sich immer zugleich Kohlensäure, die wir durch einen directen Versuch nachgewiesen haben. Demnach scheint die Kohlensäure die rothe Färbung der Blumen zu bedingen, und indem sie entweicht, nehmen die Blumenblätter die blaue Farbe an, welche die Blumen mit neutralen Säften charakterisirt.

Wir glauben daher mit Bestimmtheit annehmen zu dürfen, dass die rosa, violett oder blau gefärbten Blumen ihre Färbung derselben Substanz verdanken, welche nur verschiedenen Einflüssen der Säfte unterworfen ist.

Die scharlachrothen Blumen enthalten ebenfalls durch eine Säure geröthetes Cyanin; allein in ihnen ist dasselbe mit gelben Substanzen vermischt, welche sogleich beschrieben werden sollen.

Gelbe Farbstoffe.

Die einfachsten Versuche zeigen, dass zwischen den gelben und den eben beschriebenen Farbstoffen durchaus keine Analogie stattfindet. Die Reagentien können den gelben Substanzen, welche man aus den Blumen auszieht, in keinem Falle die blauen, rothen oder grünen Farben ertheilen, die man so leicht mittelst des Cyanins erhält.

Bei Untersuchung der verschiedenen gelben Blumen fanden wir, dass ihre Farbe von zwei Substanzen herrührt, welche sich durch ihre Eigenschaften von einander unterscheiden, und, wie es scheint, nicht auf dasselbe Princip zurückgeführt werden können. Die eine ist in Wasser völlig unlöslich, wir nennen sie *Xanthin.* Die andere ist leicht löslich; wir nennen sie *Xanthein.*

Gelber, in Wasser unlöslicher Farbstoff (Xanthin).

Wir haben denselben aus mehreren gelben Blumen, insbesondere aber aus der grossen Sonnenblume (*Helianthus annuus*) gewonnen.

Kochender absoluter Alkohol zieht ihn aus den Blumen aus und setzt ihn beim Erkalten fast vollkommen wieder ab; doch ist der so erhaltene gelbe Niederschlag nicht reines Xanthin, sondern enthält noch ziemlich viel Oel. Dasselbe entfernten wir durch Verseifung. Wir erhitzten nämlich den Niederschlag mit einer geringen Menge Alkali, um den fetten Körper, welcher mit dem Xanthin gemischt ist und sogar einen Theil desselben gelöst enthält, zu verseifen. Da der Farbstoff in dem Seifenwasser löslich ist, lösten wir die Masse nicht in Wasser, sondern zersetzen sie durch eine Säure, welche die bei der Verseifung gebildeten fetten Säuren und das Xanthin abscheidet. Der Niederschlag wurde mit kaltem Alkohol behandelt, welcher die fetten Säuren löst und das Xanthin zurücklässt. Letzterer ist schön gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, welche er goldgelb färbt.

Er scheint unkrystallisirbar zu sein und besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Harze.

Das Xanthin ist es, welches in variirenden Verhältnissen mit Cyanin vermischt, und durch die Pflanzensäfte verschieden modificirt, die Blumen orange, scharlachroth und roth färbt.

Gelber, in Wasser löslicher Farbstoff. (*Xantheïn*).

Wenn man die Substanz isolirt, welche gewisse Dahlias gelb färbt, so erkennt man sogleich, dass sie mit dem Xanthin keine Analogie besitzt, da sie in Wasser sehr löslich ist; wir nennen sie, wie schon gesagt, Xantheïn.

Um das Xantheïn zu erhalten, behandeln wir die Blumenblätter der gelben Dahlias mit Alkohol, durch welchen es zugleich mit fetten und harzigen Körpern aufgelöst wird. Die Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei die fetten Körper und Harze ungelöst bleiben. Die Lösung wird abermals eingedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol übergossen. Die mit Wasser verdünnte Lösung wird mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, der gelbe Niederschlag sogleich mit Schwefelsäure zersetzt; das Xantheïn bleibt in Lösung und wird endlich durch Alkohol gereinigt.

Das Xantheïn löst sich in Wasser, Alkohol und Aether, krystallisirt aber aus keinem der Lösungsmittel. Alkalien färben es sehr stark braun. Sein Färbvermögen ist bedeutend, und es bringt auf verschiedenen Zeugen lebhafte gelbe Töne hervor.

Säuren bringen die durch Alkalien hervorgebrachte braune Färbung zum Verschwinden. Das Xantheïn verbindet sich mit den meisten Metalloxyden und giebt mit diesen gelbe oder braune unlösliche Lacke.

Soviel über die Eigenschaften der Farbstoffe aus den Blumen. Unsere Versuche beweisen, dass die gelben von den rosa oder blau färbenden sehr verschieden sind, was übrigens mit allen früheren Beobachtungen übereinstimmt. Die blauen Blumen können roth und selbst weiss werden, wenn ihre Farbe vollkommen zerstört wird, allein

sie verwandeln sich nie in gelbe, und umgekehrt wird eine gelbe Blume niemals blau. Nicht selten sieht man eine orangefarbene Blume roth werden; dies geschieht, wenn das Xanthin zerstört und dadurch das durch die Pflanzensäfte roth gefärbte Cyanin vorherrschend wird.

Wir haben somit in den Pflanzen die Existenz dreier färbender Principien nachgewiesen, nämlich des Cyanins (blau oder roth), des Xanthins (gelb, in Wasser unlöslich), und des Xantheïns (gelb, in Wasser löslich).

Diese drei Substanzen können in reinem Zustande und sehr oft durch ihr Gemisch die Farben hervorbringen, die man an den meisten Blumen wahrnimmt; doch sind unsere Untersuchungen erst seit zu kurzer Zeit begonnen, um behaupten zu können, dass die drei angeführten Substanzen die einzigen Farbstoffe der Blumen seien.

Wir werden in einer spätern Abhandlung auf diese Frage zurückkommen, in welcher wir zugleich die elementare Zusammensetzung der erwähnten Farbstoffe angeben werden.

LXII.

Ueber die Identität des Peucedanins mit dem Imperatorin.

Von

Professor Dr. **Rud. Wagner**
in Nürnberg.

Das *Peucedanin* wurde von Schlatter entdeckt*) und von Erdmann analysirt**). Bothe bestätigte die von Erdmann aufgestellte Formel:

$$C_{24}H_{12}O_6$$

und stellte einige Zersetzungsprodukte und Verbindungen des Peucedanins dar***).

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. V, p. 201.
**) Dies. Journ. XVI, 42.
***) ibid. XLVI, p. 371.

Das *Imperatorin* wurde von Osann entdeckt*), von Wackenroder untersucht**) und von Franz Döbereiner analysirt***). Letzterer Chemiker gab dem Imperatorin die Formel:

$$C_{24}H_{12}O_5.$$

Die grosse Aehnlichkeit der Formeln und Eigenschaften beider Körper bewog mich, dieselben einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen. Da das Peucedanin von Erdmann analysirt und die Analyse unter Erdmann's Leitung von Ferdinand Bothe wiederholt worden war, so konnte ich in Bezug auf diesen Körper das von E. und B. Mitgetheilte benutzen, ohne genöthigt zu sein, Peucedanin nochmals zu untersuchen. Die Formel ist durch übereinstimmende Versuche als festgestellt zu betrachten.

Nicht so war es mit dem Imperatorin, welches vor länger als dreizehn Jahren und nur ein Mal analysirt worden war. Eine Revision der Formel erschien bei der Aehnlichkeit des Imperatorin mit dem Peucedanin um so nothwendiger, als in der organischen Welt häufig Körper vorkommen, welche bei vollkommen gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften zeigen, nicht aber Verbindungen, die bei gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften, verschiedene Zusammensetzung haben.

Ehe ich die Resultate meiner Untersuchung des Peucedanins anführe, will ich durch eine vergleichende Zusammenstellung der von den Chemikern über beide Körper angeführten Eigenschaften die grosse Uebereinstimmung des Imperatorins mit dem Peucedanin zeigen.

Das *Imperatorin* ist vollkommen weiss, durchsichtig und krystallisirt in glänzenden rhombischen Prismen; es ist ohne Geruch; der Geschmack ist scharf und brennend pfefferartig (Wackenroder).

Das *Peucedanin* krystallisirt in stark glänzenden farblosen Prismen, die dem rhombischen System angehören

*) Buchner's Repertor. XXXIX, p. 26.
**) Archiv d. Pharmacie XXXVII, p. 341.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXVIII, p. 288.

(Bothe); die weingeistige Lösung hat einen scharfen Geschmack. Das Peucedanin selbst ist ohne Geruch und Geschmack (Erdmann).

Diese scheinbare Differenz hinsichtlich des Geschmacks hat ihren Grund, wie ich später zeigen werde, darin, dass das von Herrn Wackenroder beschriebene Imperatorin noch kleine Mengen eines fest anhaftenden, äusserst scharf schmeckenden Harzes enthielt. Hr. Geh. Hofrath Wackenroder hatte die Güte, mir von dem vom Entdecker Osann im Jahre 1836 dargestellten, so wie eine kleine Menge desjenigen Imperatorins mitzutheilen, mit welchem er im Jahre 1831 seine Untersuchung ausgeführt hatte. Es gelang mir, auch dieses Imperatorin völlig geschmacklos zu erhalten (Wagner).

Das Imperatorin erweicht bei 65°, schmilzt bei 75° zu Kugeln, die schwerer als Wasser sind. Diese Oeltropfen sind noch flüssig bei 20° und erstarren erst nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse; bei stärkerem Erhitzen giebt das Imperatorin Dämpfe von sich, die Nase und Schlund reizen. Nach dem Schmelzen bleibt das Imperatorin noch einige Zeit lang flüssig und erstarrt erst nach dem Umrühren mit einem Platinlöffel zu einer Masse von Wachsconsistenz (Wackenroder).

Das Peucedanin schmilzt bei 75°; die geschmolzene Masse bräunt sich bei 130°, wobei ein geringes Sublimiren stattfindet (Bothe). Die geschmolzene Masse geht nur langsam wieder in den festen Zustand über. Zuerst bildet sich ein zäher Syrup, um den sich endlich eine wachsähnliche Masse bildet. Wird die gerinnende Masse umgerührt, so erstarrt das Ganze oft augenblicklich (Erdmann).

Das Imperatorin ist nicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Olivenöl und Terpenthinöl (Wackenroder).

Das Peucedanin löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen (Erdmann).

Durch Alkalien wird das Imperatorin gelöst und aus der Lösung durch Säuren gefällt (Wackenroder).

In Alkalien ist das Peucedanin löslich und wird aus der Lösung durch Säuren unverändert gefällt (Erdmann).

Mit Salpetersäure bildet sich aus dem Imperatorin eine Flüssigkeit, die nach Zusatz von Kali und Ammoniak goldgelb wird. Ebenso erhält man durch Behandeln des Imperatorins mit salpetriger Salpetersäure eine Flüssigkeit, aus welcher Wasser einen krystallinischen Niederschlag bildet (Wackenroder).

Durch Behandeln des Peucedanins mit Salpetersäure erhält man *Oxypikrinsäure* (Styphninsäure) und einen krystallinischen Körper, das *Nitropeucedanin*, $C_{24}\left.\begin{matrix}H_{11}\\NO_4\end{matrix}\right\}O_6$ (Bothe).

Das Oel, welches als Mutterlauge von den Krystallen des Imperatorins zurückbleibt, wird an der Luft dickflüssig und nach und nach in eine krümliche Masse verwandelt (Wackenroder).

Bothe glaubt, dass das Peucedanin aus der Harzmasse entsteht und in dieselbe übergeht.

Um das Imperatorin analysiren zu können, stellte ich diesen Körper nach der von Wackenroder angegebenen Methode dar, nach welcher die Meisterwurzel (*Imperatoria Ostruthium*) mit Aether ausgezogen wird. Aus dem ätherischen Auszuge scheidet sich nach dem Verflüchtigen des Aethers unreines Imperatorin aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether und kaltem absoluten Alkohol, in welchem sich das fette Oel nur wenig zu lösen schien, erhielt ich das Imperatorin scheinbar rein; nichtsdestoweniger zeigte dasselbe noch einen brennenden Geschmack. Ich kochte dasselbe mit dicker Kalkmilch, mit welcher sich die Substanz unter Gelbfärben gleichsam emulsionirte und sich nach dem Erkalten als käseartige Kalkverbindung ausschied. Letztere wurde durch Essigsäure zersetzt und das in braunen Flocken ausgeschiedene Imperatorin durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol gereinigt. Es war in diesem Zustande völlig geschmacklos.

Eine grosse Ausbeute an Imperatorin erhielt ich nach folgender Darstellungsart: 1 Kilogrm. lufttrockne, fein zerschnittene Meisterwurzel wird in einen Verdrängungsapparat gebracht und mit 3 Litern Weingeist von etwa 75 p. C. bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt. Durch die

ausgezogene Wurzel lässt man noch 1 Liter Weingeist und zur vollständigen Verdrängung des Weingeistes 1 Liter Wasser laufen. Die Auszüge werden vereinigt und im Wasserbade oder in einem Destillationsapparat am besten bei etwa 60° (d. h. bei einer Temperatur, die unterhalb des Schmelzpunktes des Imperatorins liegt) verdampft, bis ungefähr 1 Liter Flüssigkeit zurückgeblieben ist. Die Flüssigkeit trennt sich beim ruhigen Stehen in zwei Schichten, eine grössere, hellbraune *untere* und *wässrige*, süss und aromatisch schmeckende, und in eine *obere harzähnliche* braun gefärbte. Letztere wird von der wässrigen Schicht getrennt und in einer Porzellanschale ausgebreitet hingestellt. Nach einigen Tagen ist sie in eine körnig-krystallinische Masse verwandelt, die zwischen Fliesspapier gepresst wird, um das fette Oel zu entfernen, das mit Leinöl die grösste Aehnlichkeit hat, sich mit Kali gelb färbt und dabei den charakteristischen Geruch nach Leinölsäure entwickelt. Die erhaltene körnige Masse wird durch Behandeln mit Kalkmilch und durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol gereinigt.

Ich halte die angegebene Methode der Darstellung für vortheilhafter, als die früher befolgte, wobei Aether zur Extraction der Wurzel benutzt wird, weil nach meiner Methode sich nur wenig fettes Oel löst, welches, da es ein gutes Lösungsmittel für Imperatorin ist, Verlust herbeiführt.

Dieselbe Methode ist auch von mir vortheilhaft zur Darstellung des Peucedanins aus *Peucedanum officinale* angewendet worden; sie ist deshalb der früher angewendeten vorzuziehen, weil durch den siedenden Alkohol ein Theil des krystallisirten Peucedanins in amorphes übergeht und als klebrige, schwierig erstarrende Masse die Krystallisation und Reinigung des Peucedanins verhindert.

In der wässrigen Flüssigkeit ist ausser einer grossen Menge Krümelzucker eine kleine Menge eines stickstoffhaltigen Körpers enthalten, der beim Erhitzen mit Kali einen coniinähnlichen Geruch entwickelt.

Die mir durch die Güte des Herrn Geheimen Hofrath Wackenroder mitgetheilten Imperatorinkrystalle lieferten auf gleiche Weise behandelt, wie oben angegeben worden

ist, geschmacklose Imperatorinkrystalle, die auf keine Weise von dem Peucedanin zu unterscheiden waren.

Die mir von Herrn Wackenroder mitgetheilte Bemerkung, dass es wahrscheinlich sei, dass nur aus alter Imperatoriawurzel Imperatorin dargestellt werden könne, habe ich vollständig bestätigt gefunden. Als ich vor nahezu vier Jahren Versuche zur Darstellung des Imperatorins machte und hierzu eine kräftig riechende frische Wurzel anwendete, erhielt ich stets nur klebrige Massen ohne Spuren von Krystallisation. Erst seitdem ich alte Wurzeln anwende, ist es mir gelungen, krystallisirtes Imperatorin zu erhalten. Dieser Umstand spricht dafür, dass das in den frischen Wurzeln in reichlicher Menge enthaltene ätherische und fette Oel bei der Bildung des krystallisirten Imperatorin mitwirkt*).

Die Elementaranalyse des bei 60° getrockneten Imperatorin gab folgende Resultate:

---

*) Es ist zu bedauern, dass sich die Untersuchung des ätherischen Oeles der Imperatoriawurzel noch nicht auf den sauerstoffhaltigen Theil erstreckt hat. Hirzel (dies. Journ. XLVI, pag. 293) beschäftigte sich zwar mit dem Imperatoriaöl, begnügte sich aber damit, den Kohlenwasserstoff zu untersuchen, und übersah es, die Oxydationsprodukte des sauerstoffhaltigen Antheiles des Oeles zu studiren. Mit einer geringen Menge Oel, die zu meiner Verfügung stand, stellte ich folgende Versuche an: Einige Tropfen des Oeles mit Wasser, salpetersaurem Silberoxyd und etwas Ammoniak erhitzt, schieden sogleich das Silber als Metallspiegel an den Wänden des Glases ab; erhitzt man das Oel mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, oder besser mit Platinchlorid, so giebt sich sogleich der charakteristische Geruch der Angelicasäure zu erkennen. Es ist demnach wahrscheinlich, dass der sauerstoffhaltige Antheil des Imperatoriaöls das Aldehyd der Angelicasäure = $C_{10}H_8O_2$ ist, das von Gerhardt (dies. Journ. XLV, pag. 334) als ein Bestandtheil des Römisch-Kamillenöles aufgefunden worden ist. Dieser Umstand wäre in physiologischer Beziehung ein sehr interessanter, als er den Zusammenhang des ätherischen Oeles einer Pflanze mit einem vielleicht einer ganzen Pflanzenfamilie gemeinschaftlichen Stoffe, dem Imperatorin (Peucedanin), welches als Zersetzungsprodukt Angelicasäure liefert, zeigen würde. Es ist nicht meine Absicht, auf diesen Gegenstand weiter einzugehen.

I. 0,441 Grm. gaben 1,132 Grm. $CO_2 = 0{,}309$ Grm. oder 70,06 p. C. Kohlenstoff.

0,246 Grm. $HO = 0{,}027$ Grm. oder 6,19 p. C. Wasserstoff.

II. 0,329 Grm. gaben 0,849 Grm. $CO_2 = 0{,}231$ Grm. oder 70,21 p. C. Kohlenstoff.

0,189 Grm. $HO = 0{,}021$ Grm. oder 6,48 p. C. Wasserstoff.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_{24}H_{12}O_6$, welche erfordert:

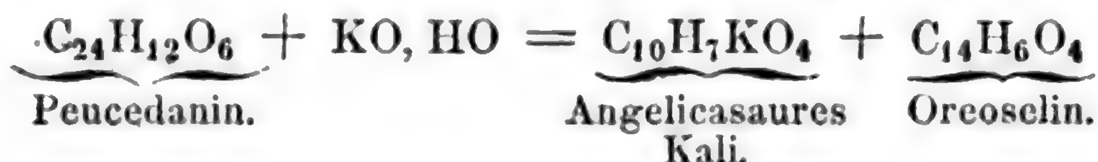
24C	70,59
12H	5,89
6O	23,52
	100,00

Döbereiner fand als Mittel von drei Analysen:

C	73,818	nach dem älteren Atomgewicht des Kohlenstoffs berechnet.
H	6,150	
O	20,032	

Berechnet man den von Döbereiner gefundenen Kohlenstoffgehalt nach (C=6), so wird der Kohlenstoff allerdings niedriger, aber immer noch fast 2 p. C. höher, als der bei meinen Analysen gefundene. Ich vermuthe, dass dem von Döbereiner analysirten Imperatorin noch fettes Oel anhing, welches wohl als kohlenstoffreiche Substanz den Kohlenstoffgehalt des analysirten Produktes erhöhen konnte.

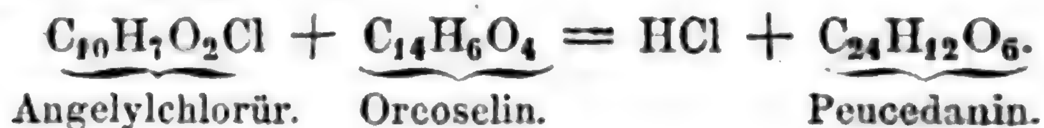
Eine zweite Abhandlung wird die Constitution des Peucedanins betreffen. Vor der Hand nur die Bemerkung, dass das Peucedanin beim Behandeln mit weingeistiger Kalilösung in Angelicasäure und Oreoselin zerfällt:



$$\underbrace{C_{24}H_{12}O_6}_{\text{Peucedanin.}} + KO, HO = \underbrace{C_{10}H_7KO_4}_{\text{Angelicasaures Kali.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Oreoselin.}}$$

Es hat deshalb das Peucedanin grosse Aehnlichkeit mit dem Athamantin. In Folge der Kenntniss der Spaltungsprodukte des Peucedanins ist die Möglichkeit gegeben, diesen Körper durch Synthese darzustellen. Man würde zu diesem Zwecke *Angelylchlorür* durch Behandeln von Angelicasäure mit Phosphorsuperchlorid (PCl_5), oder

durch Einwirkenlassen von Phosphoroxychlorür (PO_2Cl_3) auf angelicasaures Kali darstellen, und mit diesem Chlorür Oreoselin behandeln:



$$\underbrace{C_{10}H_7O_2Cl}_{\text{Angelylchlorür.}} + \underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Oreoselin.}} = HCl + \underbrace{C_{24}H_{12}O_6}_{\text{Peucedanin.}}$$

LXIII.
Ueber das Aesculin und Aesculetin.

Bei der Untersuchung der Rinde des Seidelbastes (*Daphne Mezereum*) stiess C. Zwenger (Ann. d. Chem. und Pharm. XC, 63) unter Umständen auf ein Zersetzungsprodukt aus dem alkoholischen Extract, welches wie Aesculin die Eigenschaft des Schillerns hatte, nebenbei durch Erwärmen den angenehmen Geruch wie Weichselrinde (*Prunus Mahaleb*) aushauchte. Der Verf. wandte sich wegen der Aehnlichkeit mit Schillerstoff zunächst zum Aesculin, stellte dies nach Trommsdorff aus Rosskastanienrinde dar und untersuchte es in seinem Verhalten zu Säuren. Dabei fand er, wie Rochleder und Schwarz, jedoch unabhängig von diesen, und ohne deren Resultate zu kennen, dass durch verdünnte Schwefel- oder Salzsäure das Aesculin in Zucker und Aesculetin zerfällt.

Die Eigenschaften des Aesculins und Aesculetins sind von Zw. genau beschrieben und stimmen im Allgemeinen sehr gut mit den von Rochleder und Schwarz angegebenen (s. dies. Journ. LIX, p. 193). Wir fügen nur das noch hinzu, was die beiden letztern Forscher nicht anführen.

Das Aesculin reagirt schwach sauer, schmilzt bei 160° C. unter Wasserverlust zu einer durchsichtigen farblosen Masse, die amorph erstarrt und mit Wasser übergossen sich wieder in das krystallinische Aesculin verwandelt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, wird es krystallinisch, zersetzt sich aber dabei, indem Aesculetin sublimirt in Gestalt gelber

Krystalle. Das Kupferoxyd in Salzen wird durch Aesculin und Kalilauge zu Oxydul reducirt. Die Analyse des Aesculins ergab folgende Resultate:

Bei 100° getrocknet.					Rochleder u. Schwarz.
C	49,42	49,44	49,49	entspricht	51,90
H	5,11	5,04	5,22		5,23
O	45,47	45,52	45,29	$C_{76}H_{46}O_{52}$	42,87

Geschmolzen.		
C	51,98	
H	4,63	entspricht $C_{76}H_{41}O_{47}$
O	43,39	

Das *Aesculetin* stellte Zw. dar, indem er Aesculin mit ziemlich concentrirter Salzsäure einige Zeit kochte, die erhaltenen Krystalle mit Wasser auswusch, in warmem Weingeist löste und mit essigsaurem Blei fällte. Die gelbe gelatinöse Bleiverbindung, in kochendem Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt eine Lösung, aus welcher beim Erkalten das Aesculetin fast vollkommen sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren erhält man es völlig rein, wenn nicht bei der Darstellung die Einwirkung der Salzsäure zu weit getrieben ist, sonst liefert der Zucker braune Zersetzungsprodukte, die dem Aesculetin hartnäckig anhängen. Darum ist auch Salzsäure besser geeignet zur Darstellung, als Schwefelsäure.

Zu den schon von Rochl. und Schw. angeführten Eigenschaften sind von Zw. noch folgende zugefügt. Bei 100° C. verliert das Aesculetin Wasser und färbt sich gelblich, eben so unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Es besitzt einen bittern, etwas kratzenden Geschmack und zeigt in wässriger Lösung denselben Dichroismus, wie Aesculin, selbst wenn es vollkommen frei von letzterem ist, und zwar stärker, wenn kohlensaures Ammoniak in geringer Menge und verdünnt zugesetzt wird; Säure vernichtet den Dichroismus sogleich. Bei 270° C. schmilzt das Aesculetin noch nicht, auf einem Uhrglas geschmolzen wird es gelblich oder bräunlich und verflüchtigt sich theilweis, bei trockner Destillation wird es grösstentheils zerstört. Salpetersaures Silberoxyd wird in der Kälte langsam, in der Wärme schnell reducirt; Kupferoxyd in Kali gelöst

verwandelt sich durch Aesc. beim Kochen in Oxydul. Die grüne Farbe, welche Eisenoxydsalze mit Aesc. erzeugen, verschwindet beim Zusatz von Säuren; Eisenoxydulsalze, frei von Eisenoxyd, färben sich durch Aesc. nicht grün. Salpetersäure verwandelt Aesculetin in Oxalsäure, concentrirte Schwefelsäure zerstört es in der Wärme, aus concentrirtester Salzsäure krystallisirt es unverändert in schönen grossen Nadeln heraus. Die gelbe Bleiverbindung hat eine constante Zusammensetzung, sowohl aus alkoholischen Lösungen als auch aus wässrigen dargestellt.

Das Aesculetin besteht bei 100° getrocknet in 100 Th. aus (genau übereinstimmend mit Rochl. und Schw.):

C	60,65	60,76
H	3,53	3,44
O	35,82	35,80

entsprechend $C_{64}H_{22}O_{28}$.

Bei 100° C. verliert es 5 Atome Wasser, also besteht das lufttrockne Aesc. aus $C_{64}H_{22}O_{28} + 5\dot{H}$.

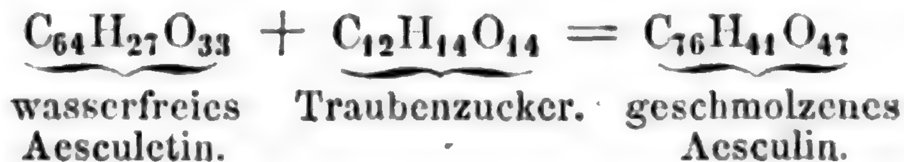
Das Bleisalz lieferte folgende Resultate in 100 Th.:

C	28,41	28,36		
H	1,18	1,26		
O	12,75	12,96		
$\dot{Pb}$	58,66	57,42	57,40	57,65

entsprechend $\dot{Pb}_7 + C_{64}H_{15}O_{21}$.

Dass R. und S. bei der Darstellung des Bleisalzes aus wässrigen Lösungen keine constante Verbindung bekamen, muss nach Zw. auf einem Irrthum bei der Analyse beruhen.

Der Process, welcher bei der Zersetzung des Aesculins durch Säuren vor sich geht, ist daher folgender:



$$\underbrace{C_{64}H_{27}O_{33}}_{\text{wasserfreies Aesculetin.}} + \underbrace{C_{12}H_{14}O_{14}}_{\text{Traubenzucker.}} = \underbrace{C_{76}H_{41}O_{47}}_{\text{geschmolzenes Aesculin.}}$$

LXIV.

Valeraldin, eine schwefelhaltige Basis aus dem Valeralammoniak.

Das Valeralammoniak, welches zu nachstehenden Untersuchungen verwendet wurde, erhielt Beissenhirtz (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 109) als Nebenprodukt bei der Darstellung der Valeriansäure aus Fuselöl, chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Das mit kohlensaurem Natron neutralisirte Destillat lieferte bei der Destillation ein Produkt, welches mit Ammoniak sogleich Krystalle lieferte. Dagegen gab das Destillationsprodukt aus valeriansaurem Baryt mit Ammoniak keine Krystalle. (Strecker's Angabe in seinem Lehrb. d. organ. Chemie, pag. 95, ist also zu berichtigen.) Es folgt also daraus, dass es wahrscheinlich eine Reihe den eigentlichen Aldehyden isomerer Verbindungen giebt, die sich bei der trocknen Destillation der Kalk- oder Barytsalze der entsprechenden Säuren bilden, und welche nicht mit Ammoniak krystallisirbare Verbindungen eingehen. So gelang es B. auch nicht, aus dem Destillationsprodukt des buttersauren Kalks eine Ammoniakverbindung darzustellen.

Setzt man zu in Wasser vertheiltem Valeralammoniak etwas Ammoniak und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch, so verschwinden die Krystalle allmählich und auf der Oberfläche sammelt sich ein dickflüssiges Oel von nicht starkem, unangenehmen Geruch, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist, alkalisch reagirt und beim Erhitzen unzersetzt sich zu verflüchtigen scheint. Dieses Oel ist eine Basis, das *Valeraldin*, von der Zusammensetzung $C_{30}H_{31}NS_4$ und hat sich auf folgende Art, dem Thialdin analog, gebildet: $3(C_{10}H_{10}O_2NH_3) + 6HS = 2NH_4S + 6\dot{H} + C_{30}H_{31}NS_4$.

Beim Uebergiessen mit Salzsäure erstarrt das Valeraldin zu einer Masse, die aus heissem Weingeist in weissen Nadeln krystallisirt und aus $C_{30}H_{31}NS_4 + HCl$ be-

steht. Diese Verbindung wird aus wässriger Lösung durch salpetersaures Silberoxyd erst weiss (Chlorsilber), dann schwarz (Schwefelsilber), so dass aller Schwefel an Silber gebunden beim Erwärmen der Lösung sich ausscheidet.

Bei Gelegenheit der Destillation des buttersauren Kalks beobachtete der Verf., dass das Produkt aus einem Gemenge von Butyral mit dem isomeren Butyron bestand, indem der Siedepunkt von 95° C. (welches nach Chancel der Kochpunkt des Butyrals ist) schnell bis 144° stieg.

Mit ähnlichem Erfolg wie Beissenhirtz hat auch R. Parkinson (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 114) das Valeraldin dargestellt. Seine Methode der Gewinnung des Valerals war etwas abweichend von der Bz.'s und lieferte eine reichere Ausbeute. Der Verf. behandelte $3^1/_2$ Th. $\dot{K}\dddot{C}r_2$ in einer Retorte mit einem Gemisch aus 11 Th. Fuselöl und $16^1/_3$ Th. vorher mit einem gleichen Volum Wasser verdünnter englischer Schwefelsäure. Das Gemisch wurde allmählich auf das $\dot{K}\dddot{C}r_2$ gegossen und starke Erhitzung möglichst vermieden, bis die Operation sich ihrem Ende näherte.

Das Destillat bestand aus einer öligen und wässrigen Schicht, erstere wurde mit Kalilösung gewaschen und dann mit dem doppelten Volum einer völlig gesättigten Lösung von $\dot{N}a\ddot{S}_2$ vermischt. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle wurden abgepresst, in Wasser von 70—80° gelöst, die Lösung filtrirt und erkalten gelassen, wobei sie zu einer Krystallmasse perlglänzender Blättchen erstarrte. Diese, über Schwefelsäure getrocknet, bestanden aus $C_{10}H_{10}O_2 + \dot{N}a\ddot{S}_2 + 2\dot{H}$, sind schwer löslich in kaltem Wasser und fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Erhitzt man ihre wässrige Lösung auf 80°—90°, so zersetzt sie sich unter Freiwerden des Aldehyds. Ueber Schwefelsäure im Vacuo verwittern die Krystalle. Aus dieser Verbindung wird das Valeral am zweckmässigsten erhalten, wenn sie mit einer concentrirten Lösung von $\dot{K}\ddot{C}$ oder $\dot{N}a\ddot{C}$ destillirt

($C_{10}H_{10}O_2 + \dot{N}a\ddot{S}_2,\dot{N}a\ddot{C} = 2.\dot{N}a\ddot{S},\ddot{C}$ und $C_{10}H_{10}O_2$) und das Destillat mittelst Chlorcalcium entwässert wird.

Das Valeral ist farblos, ölartig, leichter als Wasser, stark lichtbrechend, siedet bei 96° — 97° C., riecht angenehm aber erstickend, ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. An der Luft absorbirt es Sauerstoff und wird zu Valeriansäure. Ueber seinen Siedepunkt erhitzt verwandelt es sich in eine zwischen 150°—200° siedende Flüssigkeit, die auch in der von dem schwefligsauren Natron-Valeral abgepressten Lösung vorkommt, und auch erhalten wird, wenn die trocknen Krystalle von $C_{10}H_{10}O_2 + \dot{N}a\ddot{S}$ mit $\dot{N}a\ddot{C}$ trocken erhitzt werden.

Das Valeral absorbirt unter starker Wärmeentwicklung Ammoniakgas und bildet einen Syrup, der nach mehreren Wochen zu feinen Prismen erstarrt, die unlöslich in Wasser sind, aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether sich lösen. Die Krystalle in einer Ammoniakatmosphäre über Kalk getrocknet, bestehen aus $C_{10}H_{10}O_2 + NH_3$.

Die dem Thialdin entsprechende Verbindung, das Valeraldin, erhielt P. zwar, aber noch nicht in hinreichender Menge zur Analyse.

Die Einwirkung der Blausäure auf das Valeralammoniak hat Hoffnung gegeben, dass auch eine dem Alanin entsprechende Verbindung sich werde darstellen lassen.

LXV.

Ueber Williamson's Wasser-, Aether- und Säure-Theorie.

F. Wrightson (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, p. 36) hat mit Bezug auf Williamson's Theorie einige Versuche angestellt, welche derselben durchaus ungünstig sind. Bekanntlich betrachtet Williamson (s. dies. Journ. LV, 257) das Wasser bestehend aus 2 Atomen Wasserstoff,

die in der Art unabhängig von einander und jedes selbstständig mit 1 Atom Sauerstoff verbunden sind, dass eines oder auch beide Atome Wasserstoff durch andere Körper ersetzt werden können, z. B. durch Alkoholradikale, Metalle u. s. w., wobei natürlich eine Halbirung der Atomgewichte der ersetzenden Stoffe erforderlich ist. Darnach sind Wasser $= \left.\begin{matrix} h \\ h \end{matrix}\right\} O$, Alkohol $= \left.\begin{matrix} h \\ C_2h_5 \end{matrix}\right\} O$, Aether $= \left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_2h_5 \end{matrix}\right\} O$. Essigsäure $= \left.\begin{matrix} C_2h_3 O \\ h \end{matrix}\right\} O$, die von Williamson entdeckten Verbindungen verschiedener Aether $= \left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_5h_{11} \end{matrix}\right\} O$, $\left.\begin{matrix} C\ h_3 \\ C_2h_5 \end{matrix}\right\} O$ u. s. w. Um nun die Hypothese der Ersetzbarkeit zweier Atome Wasserstoff im Wasser zu prüfen, hat Wrightson versucht, durch Destillation eines Gemenges äquivalenter Quantitäten Cyanäthyls und Cyanamyls mit Kalilauge eine Säure darzustellen, welche analog der Essigsäure und dem Amyläthylat die Radicale des Aethyls und Amyls mit 3 At. Sauerstoff verbunden enthalten sollte, d. h. eine Säure, die, wenn Essigsäure als $\dot{H}(C_2H_3)C_2,O_3$ betrachtet wird, aus $\dot{H}\left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_5h_{11} \end{matrix}\right\} C_2,O_3$, also $= \dot{H} + C_9H_8O_3$, bestehen sollte. Diese Säure müsste einen Siedepunkt von über 140° und unter 200° haben. Als Wr. die nach der vollendeten Zersetzung der Aether rückständige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte, erhielt er eine wässrige Lösung, auf welcher ölige Tropfen von Capronsäure schwammen. Bei der Destillation lieferte diese Lösung eine saure Flüssigkeit, die bei 105° C. anfing zu sieden und zwischen 140° bis 150° 3/4 der ganzen Masse übergehen liess. Das Produkt war reine Propionsäure. Zwischen 152° und 180° ging so wenig noch über, dass hiermit kein Destillat von constantem Siedepunkt zu erhalten war. Die für sich abgehobene Schicht Capronsäure destillirte grösstentheils bei 196°—198° C. über, lieferte aber schon bei 130° Destillationsprodukte, welche 4 Mal fractionirt kein Produkt mit constantem Kochpunkt gaben. Das zwischen 165°—172° Uebergegangene erwies sich als ein Gemenge von Capronsäure und Propionsäure, und so war es auch mit den übrigen Flüssigkeiten, die nicht 140° oder 200° Siedepunkt

hatten. Ein Versuch, die betreffenden Cyanäther vielleicht sogleich in der angemessenen chemischen Verbindung zu erhalten, wurde in der Destillation gleicher Aequivalente äther- und fuselätherschwefelsauren Kalis mit Cyankalium unternommen, er lieferte aber bei der Zersetzung des erhaltenen Destillationsprodukts mit Kali dasselbe Resultat, wie die vorhergehenden.

H. Kolbe (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 46) unterwirft Williamson's Aether-Theorie ebenfalls einer Kritik, um deren Unhaltbarkeit, namentlich rücksichtlich ihrer Anwendung auf die Zusammensetzung der Säuren, nachzuweisen.

In Bezug auf das Argument Williamson's, welches sich auf die Entstehung des Aethers aus Aetherkali und und Jodäthyl $\left(C_2{h_5 \atop k}\right\} O$ und $C_2h_5J = KJ$ und $\left.{C_2h_5 \atop C_2h_5}\right\} O \Big)$ stützt, bemerkt Kolbe sehr triftig, dass die Bildungsweise *allein* über die Constitution des Körpers keinen Aufschluss giebt, sonst müsste der aus sich treffenden $\ddot{S}$ und HS abgeschiedene Schwefel (2HS und $\ddot{S} = 2\dot{H}$ und 3S) ein dreifach höheres Atomgewicht als der gewöhnliche besitzen. Vielmehr lässt sich jener Vorgang recht gut durch die Formel $\dot{K}C_4H_5O$ und $C_4H_5J = KJ$ und $2.C_4H_5O$ ausdrücken.

Was die Bildung des $\left.{C_2h_5 \atop C\ h_3}\right\} O$ anlangt, so nöthigt diese ebenfalls nicht zu der Annahme, dass Aether ein Wasser in welchem 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Aethyl vertreten sind, sondern man braucht sich nur zu der Vorstellung zu bequemen, dass Aethyloxyd und Methyloxyd eine Verbindung mit einander eingehen können, ähnlich wie die oxalsauren und kohlensauren Aethyl- und Methyloxydverbindungen, wie Chlor und Jod, Schwefel und Selen und viele andere sich nahe stehende Körper. Demnach ist die Verbindung jener Aether $= C_4H_5O + C_2H_3O$ zu betrachten.

Die scheinbar einfache Erklärung der Aetherbildung aus Schwefelweinsäure und Alkohol: $C_2{h_5 \atop h}\Big\} SO_4$ und $C_2{h_5 \atop h}\Big\} O$

$= \left.\begin{matrix} C_2h_5 \\ C_2h_5 \end{matrix}\right\} O$ und $\left.\begin{matrix} h \\ h \end{matrix}\right\} SO_4$, welche in gewöhnlichen Formeln so aussieht: $C_4H_5O\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ und $C_4H_6O_2 = 2.C_4H_5O$ und $2.\dot{H}\dddot{S}$, wird dadurch sehr unwahrscheinlich, dass bei derselben Temperatur, wo Schwefelweinsäure in Aether und Schwefelsäure zerfällt, sich wieder Schwefelweinsäure bilden soll, und eine Beseitigung dieser Schwierigkeit durch die Annahme von der steten Bewegung der Atome in den Verbindungen ist nur scheinbar, denn diese neue Hypothese hat noch weniger Grund und Boden. Wodurch unterscheidet sich sonst das Chlorwasserstoffgas von einem Gemenge aus gleichen Aeq. Chlor und Wasserstoff? Woher kommt es, dass, wenn $C_2 \left.\begin{matrix} h_5 \\ h \end{matrix}\right\} SO_4$ und $C_2 \left.\begin{matrix} h_5 \\ h \end{matrix}\right\} O$ fortwährend h und C_2h_5 austauschen, ein Gemenge beider nie freie $\dot{H}\dddot{S}$ und freien Aether enthält?

Die schwächste Stelle in Will. Theorie findet aber Kolbe in der Anwendung auf die Zusammensetzung der Säuren. Was z. B. das Radikal Othyl, C_2h_3O, welches in der Essigsäure 1 Atom h ersetzen soll, betrifft, so sollte man dasselbe oder ein Zersetzungsprodukt davon bei der Elektrolyse der Essigsäure erwarten, wenn es wirklich in der Essigsäure vorhanden ist. Dies findet aber nicht statt und K. hält schon deshalb W.'s Theorie für unzulässig. Die Schwierigkeiten, die Säuren auf jene Art zu betrachten, wachsen aber, wenn man die Verbindungen derselben mit Metalloxyden, die 3 Atome Sauerstoff enthalten, betrachtet. W. hat sich auf diesen Gegenstand nicht eingelassen, während Gerhardt die Schwierigkeiten dadurch zu beseitigen sucht, dass mehrere Metalle, wie Aluminium, Eisen etc. zweierlei Atomgewichte besitzen. Ausserdem ist es nothwendig geworden, eine weitere Annahme zu machen, die nämlich, dass jene Verbindungen in Dampfform 2 Volumina einnehmen.

LXVI.

Ueber ein bei der trocknen Destillation des Guajakharzes entstandenes krystallinisches Produkt (Pyroguajacin).

Von

Eduard Ebermayer

aus Nürnberg.

Die Produkte der trocknen Destillation des Guajakharzes sind von Sobrero*), Deville und Pelletier**), so wie neuerdings von Völckel***) untersucht worden. Deville und Pelletier allein erwähnen einer unter den Destillationsprodukten vorkommenden krystallinischen Substanz, die sich unzersetzt sublimiren lässt, sauer reagirt und aus

C	76,93
H	7,46
O	15,59
	99,98

besteht. D. und P. haben ihr weder einen Namen gegeben noch eine Formel für die Zusammensetzung derselben aufgestellt.

Aus zwei verschiedenen Sorten Guajakharz erhielt ich bei der Destillation einen dem von D. und P. beschriebenen ganz ähnlichen und wahrscheinlich damit identischen krystallinischen Körper, den ich *Pyroguajacin* nennen will. Die beiden Sorten lieferten nicht gleiche Mengen, bei der einen Sorte war die Ausbeute auffallend geringer als bei der andern. Es kommen wahrscheinlich auch Harze vor, aus denen sich bei der Destillation gar kein Pyroguajacin bildet, da Völckel nicht erwähnt, dass er ein krystallinisches Produkt bei seinen Versuchen erkalten habe. Die Menge, in welcher sich das Produkt bei meinen Versuchen er-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLVIII, 19.

**) *Compt. rend. XVII, 1143.*

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 345.

zeugte, war nur gering. Aus sechs Pfunden erhielt ich kaum 6 Grm. reines Produkt. Mit dieser geringen Quantität sind die nachstehenden Versuche und Analysen ausgeführt, was deren Unvollständigkeit entschuldigen mag.

Nachdem ich das krystallinische Produkt von der ölartigen Flüssigkeit abfiltrirt hatte, reinigte ich es durch Umkrystallisiren in Alkohol. Ausser in Alkohol fand ich das Pyroguajacin auch löslich in Aether, vollkommen unlöslich aber in Wasser.

Es lässt sich unzersetzt sublimiren und im Mohr'schen Apparate liefern selbst die eingedampften Mutterlaugen ein vollkommen weisses Produkt, das, wenn es auch zuweilen anfänglich etwas gelb erscheint, doch nach einiger Zeit vollkommen weiss wird. Aus Alkohol umkrystallisirt konnte ich das Pyroguajacin nie anders als etwas gelb oder rosa gefärbt erhalten; es krystallisirt entweder in kleinen Blättchen, oder bei langsamer Ausscheidung in langen Nadeln. Die alkoholische Lösung des Pyroguajacin *ist vollkommen neutral.* Dies ist der einzige Umstand, welcher der Annahme entgegensteht, dass das von Deville und Pelletier erhaltene Produkt mit dem von mir untersuchten identisch sei. Möglicherweise könnte indessen die saure Reaction durch etwas anhängende Mutterlauge bedingt gewesen sein.

In einer wässrigen Lösung von Kalihydrat quillt das Pyroguajacin in der Kälte auf. Beim Erhitzen löst es sich, die Lösung erstarrt aber beim Erkalten zu einer weissen festen Masse. Presst man diese Masse zwischen Löschpapier aus, lässt das noch anhängende freie Kali durch Liegen an der Luft kohlensauer werden und behandelt die trockne Masse mit Alkohol, so zieht dieser daraus bloss kalifreies Pyroguajacin aus. Aus dieser trocknen Masse lässt sich durch Waschen mit Wasser alles kohlensaure Kali entfernen und reines Pyroguajacin bleibt auf dem Filter zurück.

Es scheint darnach keine feste Verbindung des Kalis mit dem Pyroguajacin zu bestehen.

Mit Aetzammoniak färbt sich das Pyroguajacin sowohl kalt, nach längerer Zeit, als in der Wärme gelb. Die

weingeistige Lösung des Pyroguajacin, mit Ammoniakgas gesättigt, hinterlässt nach dem Verdunsten des Alkohol eine gelbliche Masse, welche wesentlich unverändertes Pyroguajacin zu sein scheint.

Eine Verbindung des Pyroguajacins mit Bleioxyd oder Kalk darzustellen, gelang mir nicht. Die weingeistige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird von einer weingeistigen Lösung des Pyroguajacin in kurzer Zeit reducirt.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nicht auf die trockne Substanz. Suspendirt man das Pyroguajacin in Wasser, fügt tropfenweise concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt, so wird es zuerst gelb gefärbt, löst sich dann mit rosa Farbe, nach einiger Zeit wird die Lösung grün und es scheidet sich endlich ein schwarzblauer Körper aus, der die Flüssigkeit violett färbt. Concentrirte Schwefelsäure erhitzt sich mit dem Pyroguajacin sehr stark, die Säure wird zuerst braun, dann schmutzig-grün und endlich dunkelblau von einem ausgeschiedenen schwarzblauen Körper, der jedenfalls mit dem obigen identisch ist und nach sorgfältigem Auswaschen mit Soda auf Kohle geglüht die Schwefelreaction auf Silber hervorbrachte. Dieser Körper mit Soda im Platinlöffel geschmolzen und in Wasser gelöst, gab keine Reaction auf Schwefelsäure. Der Schwefel kann folglich in diesem schwarzblauen Körper nicht als Schwefelsäure enthalten sein.

Concentrirte Salpetersäure löst ihn zu einer purpurrothen Flüssigkeit, aus der Wasser nichts fällt, aus der auch beim Verdampfen nichts herauskrystallisirt.

Chromsäure wirkt eben so.

Leitet man Chlorgas durch das in Wasser suspendirte Pyroguajacin, so wird die Substanz zuerst gelb, ballt sich dann zusammen und wird schliesslich dunkelbraun. Nach dem Trocknen ist dieses mit Chlor behandelte Produkt so spröde, dass es sich leicht pulvern und gut auswaschen lässt. Die Waschwässer sowohl, als die feuchte ausgewaschene Substanz haben einen auffallend moschusähnlichen Geruch, der aber beim Trocknen wieder verschwindet. Glüht man diese Substanz mit reinem kohlensauren Kalk,

und zieht die geglühte Masse mit Wasser aus, so erhält man eine Lösung, in welcher salpetersaures Silberoxyd einen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringt. Aus Alkohol konnte das gechlorte Produkt nicht krystallisirt erhalten werden.

Da sich das Pyroguajacin gegen Säuren wie gegen Basen vollkommen neutral verhielt, und ich wegen Mangel an Material die Chlorverbindung wie die Schwefelverbindung nicht in grösserer Menge darstellen konnte, so musste ich mich bei dem Versuche, eine Formel für die Zusammensetzung des Körpers zu finden, allein mit den Elementarnalysen begnügen, die folgendes Resultat ergaben:

I. 0,1565 Grm. Pyroguajacin, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten 0,4505 Kohlensäure und 0,0973 Wasser.

II. 0,1988 Grm. gaben 0,5722 Kohlensäure und 0,1262 Wasser.

100 Theile des Pyroguajacin bestehen also aus:

	I.	II.
C	78,462	78,471
H	6,901	7,042
O	14,637	14,487

Diese Zusammensetzung entspricht nahe der Formel

$C_{14}H_7O_2$,

welche in 100 Theilen:

C	78,504
H	6,542
O	14,953

verlangt.

Zur ersten Analyse wandte ich aus Alkohol krystallisirtes Pyroguajacin an, das zur zweiten Analyse verwendete war durch Sublimation im Mohr'schen Apparate gereinigt und hierauf in Alkohol noch ein Mal umkrystallisirt worden.

Meine Analysen differiren von den von Deville und Pelletier ausgeführten um 1,5 p. C. Kohlenstoff.

Diese Verschiedenheit kann möglicherweise von noch anhängenden fremden Produkten herrühren.

Aus der Analyse von D. und P. würde sich die Formel $C_{14}H_8O_2$ ergeben.

LXVII.

Neue Verbindungen, welche mit dem Chinon und seinen Derivaten homolog sind.

Von

A. Lallemand.

(Compt. rend. t. XXXVIII, p. 1022.)

Das Stearopten des Thymianöls, oder das Thymol, dessen Zusammensetzung und Eigenschaften ich beschrieben habe*), giebt unter dem Einflusse oxydirender Mittel, z. B. der Chromsäure oder eines Gemisches von Schwefelsäure und Mangansuperoxyd eine feste, krystallisirbare Masse, welche in ihrem Verhalten dem von Wöhler aus Chinasäure dargestellten Chinon oder Chinoyl ziemlich nahe kommt.

Diese Verbindung, die ich Thymoyl nenne, erhält man am einfachsten, wenn man das Thymol mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure verbindet. Die mit dem 5- bis 6-fachen Volum Wasser verdünnte Thymol-Schwefelsäure (*acide sulfothymique*) wird in eine Retorte gebracht und mit überschüssigem Mangansuperoxyd vermischt. Die Masse erhitzt sich stark und die Destillation beginnt; wird sie durch einige Kohlen unterhalten, so geht eine wässrige Flüssigkeit über, welche mit orangegelben, öligen Tröpfchen gemischt ist. Letztere erstarren sogleich. Der wässrige Theil besteht nur aus verdünnter Ameisensäure. Ausserdem findet sich in der Vorlage ein bräunliches, festes

*) Vergl. dies. Journ. LX, 431.

Harz, welches sich in Wasser mit rother Farbe löst. Die in der Vorlage condensirte, feste Masse wird in heissem oder besser in ätherhaltigem Alkohol gelöst, aus welchem sie sehr bald krystallisirt.

Das Thymoyl besitzt einen sehr starken, aromatischen Geruch, welcher an Jod erinnert; es ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol wenig, in Aether sehr leicht löslich; durch letzteren wird es jedoch, wenn es längere Zeit mit ihm in Berührung bleibt, verändert. Es krystallisirt in schönen orangegelben, stark glänzenden, viereckigen Tafeln. Bei 48° C. schmilzt es zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, und bei 100° verbreitet es starke Dämpfe. Versucht man es zu destilliren, so steigt die Temperatur schnell bis zu 235°, und, während ein grosser Theil unverändert in den Retortenhals sublimirt, zersetzt es sich und lässt einen dunkelrothen, öligen, nach dem Erstarren violett werdenden, irisirenden Rückstand.

Drei übereinstimmende Analysen führten zu der Formel $C_{24}H_{16}O_4$. Diese ist homolog mit der Formel des Chinons $C_{12}H_4O_4$, mit welchem letzteren das Thymoyl sowohl hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften als auch hinsichtlich der charakteristischen Reactionen übereinstimmt. So wird es unter dem Einfluss reducirender Körper, z. B. in Berührung mit einer Lösung von schwefliger Säure dunkelviolett gefärbt; bei längerem Contact mit schwefliger Säure wird es nach einigen Tagen in eine weisse, krystallinische Masse verwandelt, welche in heissem Wasser etwas löslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen es in der Kälte in grosser Menge auf. Wasser scheidet es unverändert ab. Mit der Zeit oder bei höherer Temperatur veranlassen diese Säuren die Bildung neuer Produkte. Auch Chlor wirkt sehr langsam, und nur in der Wärme ein; man erhält gechlorte Verbindungen von derselben Formel. Ammoniak löst es allmählich auf und nimmt dabei eine schwärzlich-rothe Farbe an. Die übrigen Alkalien verhalten sich eben so.

Das letzte Produkt, welches sich bei Einwirkung der schwefligen Säure bildet, ist homolog mit dem Pyrochinol

oder dem farblosen Hydrochinon Wöhler's. Es krystallirt beim Erkalten aus einer Lösung in verdünntem Alkohol in kleinen, vierseitigen farblosen Prismen. Die Analyse des in der Leere getrockneten Produkts führte zu der Formel $C_{24}H_{18}O_4$. Sein Verhalten gegen das Thymoyl ist dem Verhalten des Hydrochinons gegen das Chinon ähnlich; man beobachtet ein sehr hübsches Krystallisationsphänomen, wenn man gleiche Gewichtsmengen beider Substanzen in kochendem Alkohol löst und die Lösungen zusammengiesst. Das Gemisch nimmt sogleich eine dunkelrothe Farbe an und setzt beim Erkalten schöne, prismatische Krystalle ab, welche im durchfallenden Licht violett erscheinen und im reflectirten Licht einen bronzefarbenen Metallglanz, ähnlich dem der Flügeldecken vieler Coleopteren, besitzen. Verdünnte Ameisensäure, welche bei der Bereitung des Thymoyls in reichlicher Menge destillirt, wirkt auf dasselbe ebenfalls wie ein reducirender Körper und verwandelt es in diese beiden neuen Produkte.

Das farblose *Thymoylol* regenerirt unter dem Einflusse oxydirender Mittel successiv die Verbindungen, aus welchen es entstanden ist. Eisenchlorid, verdünnte Salpetersäure, Chlorwasser, veranlassen augenblicklich die Bildung der violetten Krystalle, und eine grössere Menge des Reagens regenerirt das Thymoyl.

Die beschriebenen, neuen Verbindungen lassen also das Chinin und seine Derivate als Glieder zahlreicher Reihen erscheinen, welche besondere chemische und physikalische Eigenschaften besitzen.

Man hat in der That:

$C_{12}H_4O_4$	Chinoyl (Chinon)	homolog mit	$C_{24}H_{16}O_4$ Thymoyl.
$C_{12}H_5O_4$	Chineïd (grünes Hydrochinon)	„ „	$C_{24}H_{17}O_4$ Thymeïd.
$C_{12}H_6O_4$	Chinoynol (Pyrochinol)	„ „	$C_{26}H_{18}O_4$ Thymoylol.

Zwischen die zwei Glieder dieser drei Reihen kann man fünf andere einschalten, deren Darstellung sich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit voraussehen lässt. Für das

Chineïd nimmt man das doppelte Aequivalent des obigen an, allein die Existenz des Thymoyl und seine Flüchtigkeit scheinen mir die Halbirung der Formel zu rechtfertigen, denn meines Wissens nöthigt keine Reaction und keine Zersetzung zur Annahme eines so hohen Aequivalents. Die drei beschriebenen Körper erleiden zahlreiche Umwandlungen, die ich theilweise untersucht habe; doch habe ich meine Arbeit noch nicht beendigt.

LXVIII.

Ueber die Verbrennung der Kohle.

(Auszug aus einem Briefe von Barreswil an Thénard.)

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXV, p. 172.)

Eine Verbrennung von Kohle an freier Luft in einem Zimmer kann ohne nachtheilige Folgen sein, sie kann aber auch Asphyxie herbeiführen. Bekanntlich kann eine Asphyxie eintreten, ohne dass das Zimmer, in welchem Kohle verbrannt wird, hermetisch verschlossen ist; auch darf man nicht glauben, dass der Unterschied zwischen der unschädlichen (aber immer unvorsichtigen) Heizung mittelst der Kohlenpfanne und der gefährlichen Heizung mittelst eines Ofens, in welchem man die Kohle aufgehäuft hat, darauf beruhe, dass das Zimmer mehr oder weniger leicht gelüftet werden könne. Die neueren Untersuchungen über die giftigen Wirkungen des Kohlenoxydgases scheinen a priori zu beweisen, dass der Unterschied zwischen den Resultaten der Verbrennung in der Kohlenpfanne und in dem verschlossenen Ofen auf der Bildung einer verschiedenen Menge dieses Gases beruht. In ersterer geht die Verbrennung langsam, folglich bei niedrigerer Temperatur vor sich, in dem letzteren dagegen energisch und die Temperatur ist mithin beträchtlich. In ersterer ist die Kohle zerstreut, in letzterem zusammengehäuft.

Um zu erkennen, ob eine Verbrennung bei niederer Temperatur und eine Verbrennung bei hoher Temperatur die Bildung verschiedener Produkte veranlassen, habe ich Verbrennungen bei möglichst niederer und möglichst hoher Temperatur vorgenommen.

Ich brachte in eine Porzellanröhre ein Stück Kohle von der Grösse einer Haselnuss, erhitzte sie bis zum Weissglühen und liess bald Luft, bald reines und trocknes Sauerstoffgas über die Kohle strömen. Andererseits brachte ich in eine Glasröhre eine lange Säule kleiner Kohlen, erhitzte die Röhre bis zum sehr schwachen Rothglühen und leitete ebenfalls abwechselnd Luft und Sauerstoff durch dieselbe. Beide Male wurden die Gase, welche zur Verbrennung gedient hatten, aufgefangen, und durch Absorption mittelst Kali in einer graduirten Röhre analysirt. War die Verbrennung bei niederer Temperatur vor sich gegangen, so hatte sich, selbst bei Anwesenheit einer sehr grossen Menge Kohle, hauptsächlich Kohlensäure, bei hoher Temperatur dagegen fast ausschliesslich Kohlenoxydgas gebildet.

Ich weiss nicht, ob im ersten Falle die Kohlensäure und im zweiten Falle das Kohlenoxydgas direct gebildet werden, oder ob sich in beiden Fällen Kohlensäure bildet, welche nur bei hoher Temperatur, nicht aber bei niederer auf die Kohle reagiren kann. Allein die Bildung der Kohlensäure bei langsamer Verbrennung und die Bildung des Kohlenoxydgases bei einer energischeren scheint zu beweisen, dass der Unterschied zwischen der Kohlenpfanne und dem geschlossenen Ofen darauf beruht, dass die erstere in Folge der Verbrennung bei niederer Temperatur Kohlensäure, letzterer aber in Folge der Verbrennung bei höherer Temperatur Kohlenoxyd liefert.

Folgender Versuch bestätigt diese Resultate:

Bekanntlich wird Blei durch Kohle bei niedriger Temperatur leicht reducirt, die Reduction des Zinks dagegen gelingt nur bei hoher Temperatur. Eine mit Bleiweiss gefärbte Karte giebt z. B. beim Verbrennen Bleikügelchen, während eine mit Zinkweiss gefärbte Karte unter gleichen

Umständen eine rein weisse Asche von Zinkoxyd ohne jede Spur von Reduction liefert.

Stellt man zwei an einem Ende geschlossene, mit Gasentwickelungsröhren versehene Glasröhren einander gegenüber, bringt in die eine ein Gemisch von Bleiglätte und Kohle, in die andere ein Gemisch von Zinkoxyd mit Kohle, erhitzt beide Röhren und fängt die entweichenden Gase über Wasser oder Quecksilber auf, so findet man, dass sich aus der Röhre mit Bleioxyd in reichlicher Menge Kohlensäure entwickelt, welcher höchstens 1 p. C. Kohlenoxydgas beigemischt ist. Aus der Röhre mit Zinkoxyd entweichen, so lange die Temperatur nicht sehr hoch ist, nur von Zeit zu Zeit einige Blasen; und wenn die Hitze sehr gesteigert wird, so entwickelt sich Kohlenoxydgas, welches nicht ein Zehntheil Kohlensäure enthält. —

Dieser Versuch kann abgeändert werden. Schwefelsaurer Kalk z. B. giebt bei Gegenwart von Kohle im Allgemeinen Kohlensäure, während schwefelsaures Natron vielmehr Kohlenoxydgas liefert. So liessen sich viele Beobachtungen zusammenstellen, welche beweisen, dass einer langsamen Verbrennung bei niederer Temperatur die Bildung von Kohlensäure, einer lebhaften Verbrennung bei hoher Temperatur dagegen die Bildung von Kohlenoxydgas entspricht.

Also durch die giftige Wirkung des Kohlenoxydes, welches sich nicht in der Kohlenpfanne, wohl aber in dem Ofen bildet, wird die Asphyxie herbeigeführt.

LXIX.
Beiträge zur Kenntniss der Beryllerde.

Von

J. Weeren.

(Pogg. Ann. XCII, p. 91.)

In seinen Untersuchungen über die Beryllerde, von welcher der Verf. erst einen Theil veröffentlicht, nämlich die Trennungsmethode von Thonerde, die Verbindungen mit Wasser, Kohlensäure und Schwefelsäure, und das Atomgewicht, hat er nachstehende Resultate erhalten.

Die bei seinen Versuchen verwendete Beryllerde hat sich der Verf. aus derbem Beryll dargestellt, welcher fein gepulvert mit dem 3—4fachen Gewicht kohlensauren Kalis in einem hessischen Tiegel der heftigsten Weissgluth ausgesetzt wurde. Die geschmolzene Masse digerirte er mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, dampfte die Lösung zur Trockne, befeuchtete mit Salzsäure und laugte mit Wasser aus. Die Lösung, welche nur Beryllerde, Thonerde und Eisenoxyd enthielt, wurde mit Ammoniak gefällt, mit viel Salmiak versetzt und so lange gekocht, als noch Ammoniak entwich. Die mit viel Wasser verdünnte Lösung wurde dann mit Ammoniak gefällt und die ausgeschiedene Beryllerde ausgewaschen. Diese Methode ist der gewöhnlichen, vermöge deren die Beryllerde mit kohlensaurem Ammoniak ausgezogen wird, vorzuziehen, weil sie den ganzen Betrag der Erde zu gewinnen gestattet, wie aus den weitern Mittheilungen sich ergeben wird.

Zunächst prüfte der Verf. alle bisher vorgeschlagenen Methoden zur Trennung der Beryllerde von der Thonerde, unter denen nur eine einzige zuverlässig befunden wurde. Die älteste Methode des Ausziehens der Beryllerde aus dem gemischten Niederschlag vermittelst kohlensauren Ammoniaks und Ausfällen aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung durch Ammoniak, ist durchaus verwerflich, da das kohlensaure Ammoniak nicht unbeträchtliche Mengen

(2,8—58 p. C.) an Thonerde auflöst. Da die Thonerde für sich in kohlensaurem Ammoniak völlig unlöslich ist, so beruht ihre Lösung in jenem Fall auf denselben Ursachen, welche sonst indifferente Stoffe in den Kreis chemischer Thätigkeit hineinziehen, wenn irgend ein anderer chemischer Prozess in ihrer unmittelbaren Nähe vor sich geht (wie z. B. die Löslichkeit geringer Mengen Gold und Platin in Salpetersäure bei Auflösung grosser Mengen Silbers, denen sich die ersten Metalle beigemengt finden).

Gmelin's Methode der Trennung durch Kalilauge, welche H. Rose (Handbuch der anal. Chemie. II, 60) als vorzuziehen empfiehlt, hat sich, abgesehen davon, dass sie Platinschale und viel Zeit erfordert, nicht viel besser bewährt, denn es blieben selbst nach längerem Sieden der Flüssigkeit immer noch bedeutende Mengen (bis 87 p. C.) Beryllerde gelöst.

Die von Böttinger schon geprüfte und verworfene Trennungsmethode Berthier's durch schweflige Säure ergab durch den Verf. das Resultat, dass stets ein Antheil Beryllerde als schwefligsaures Salz bei der Thonerde bleibt und überdies noch ein Antheil derselben durch Ammoniak nicht ausgefällt wird.

Eben so wenig ist man im Stande, durch kohlensaure Baryterde in der Kälte eine genaue Trennung der Beryllerde von der Thonerde zu bewerkstelligen, indem die Menge der ausgefällten Beryllerde bis zu 87 p. C. sich steigerte, wenn auch die Temperatur 25° C. nicht überstieg.

Nur Berzelius's Methode der Trennung gab zuverlässige Resultate; es müssen aber dabei genau die vorgeschriebenen Vorsichtsmassregeln inne gehalten werden, nämlich: 1) die salzsaure Lösung der Erden muss erst *nach* dem Zusatz einer sehr concentrirten Salmiaklösung mit Ammoniak gefällt werden, 2) das Gemenge muss lange genug, bis keine Spur Ammoniak mehr entweicht, gekocht und hierbei nicht zu sehr concentrirt werden, 3) die Beryllerde muss aus der Lösung mit Schwefelammonium, nicht mit Ammoniak gefällt werden, und zwar aus der heissen filtrirten und sehr verdünnten Lösung. Directe

Versuche bewiesen, dass Thonerdehydrat in concentrirter Salmiaklösung durchaus unlöslich ist.

Endlich hat der Verf. auch gefunden, dass geglühte Beryllerde durch Schmelzen mit Kalihydrat von Thonerde zu trennen ist, insofern in Wasser nachher nur Thonerde mit in Lösung geht. Ob aber diese Trennung stichhaltig sei, wird er erst weiter untersuchen.

Was die *Verbindungen der Beryllerde mit Wasser* anlangt, so hat W. die von Schaffgotsch angenommene Verbin- $\dot{B}e_3\dot{H}_4$ nicht erhalten. Er stellte das Hydrat dar, theils indem er Chlorberyllium durch Ammoniak in der Kälte fällte und kalt wusch, theils beides in der Kochhitze ausführte, theils indem er eine Beryllerdelösung in Kalilauge stark verdünnte, durch Kochen fällte und mit heissem Wasser lange Zeit und vollständig auswusch. Alle diese Niederschläge hatten dieselben physikalischen Eigenschaften: ein weisses, bald mehr bald weniger voluminöses Hydrat, beim Trocknen sehr an Volum schwindend, und dann äusserst hygroskopisch und aus der Luft Kohlensäure anziehend. Frisch gefällt ist es ein wenig in Ammoniak löslich, aber diese Löslichkeit wird durch Chlorammonium vermindert und durch Schwefelammonium völlig aufgehoben. Viel Salmiak aber und lange Berührung des Hydrats damit bedingt wiederum Lösung desselben.

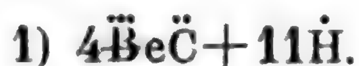
Concentrirte Kalilauge löst Beryllerdehydrat auf, lässt es aber beim Verdünnen kalihaltig wieder herausfallen; ausgewaschen löst sich letzteres wieder von neuem in concentrirter Kalilauge auf. Die Löslichkeit des Hydrats in Ammoniak vergrössert sich bei Anwesenheit von schwefligsaurem Ammoniak.

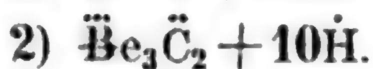
Das Beryllerdehydrat, über Schwefelsäure und gebranntem Kalk getrocknet, bedarf noch einer langen Erwärmung bei 100° C., ehe es sein hygroskopisches Wasser verliert, zwischen 100 und 125° C. giebt es gegen 3,2 p. C., zwischen 145 bis 150° C. noch 7,4 p. C. und im Glühen sein ganzes Hydratwasser ab. Die Zahlen, welche der Verf. erhielt, weisen darauf hin, dass das *Beryllerdehydrat* analog dem Thonerdehydrat aus $\ddot{B}e\dot{H}_3$ bestehe und wenn

Schaffgotsch ein Sauerstoffverhältniss der Erde zum Wasser wie 3 : 4 fand, so vermuthet W., dass Schaffg. mit der Eigenschaft der Erde, bei 100° hartnäckig hygroskopisches Wasser so lange zurückzuhalten nicht vertraut, seine zu analysirende Substanz nicht lange genug getrocknet hatte.

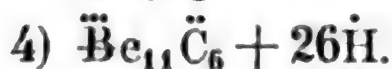
Kohlensaure Beryllerde stellte der Verf. auf viererlei Art dar: 1) eine Auflösung der Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak wurde gekocht, und als der zu einer Analyse hinreichende Niederschlag entstanden, wurde er abfiltrirt und ausgewaschen; 2) die Flüssigkeit, aus welcher sich der eben genannte Niederschlag gebildet, wurde weiter gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich und der dabei entstandene Niederschlag wurde ausgewaschen; 3) eine Lösung von Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak wurde unter wiederholtem Zusatz von Wasser lange Zeit nach der Vertreibung des Ammoniaks im Sieden erhalten; 4) eine beinahe neutrale Lösung von Chlorberyllium wurde mit concentrirter Lösung kohlensauren Ammoniaks gefällt ohne Ueberschuss des letztern. Die Salze aus 1—3 wurden über Schwefelsäure, aus 4 auch noch bei 100—109° C. getrocknet und die Bestandtheile direct bestimmt, da die Kohlensäure schon bei schwacher Rothgluth entweicht.

Die Zahlen der Analyse gaben folgende Zusammensetzung für:


1) $4\dddot{B}e\ddot{C}+11\dot{H}$.


2) $\dddot{B}e_3\ddot{C}_2+10\dot{H}$.

3) $\dddot{B}e_7\ddot{C}_3+14\dot{H}$.


4) $\dddot{B}e_{11}\ddot{C}_6+26\dot{H}$.

Die Niederschläge 1—3 waren getrocknet eine lockere, leichte, krystallinische, glänzend weisse Masse, 4 dagegen voluminös wie Beryllerdehydrat, welches er wahrscheinlich auch beigemengt enthielt. Bei 100—110° C. verliert die kohlensaure Beryllerde keine Kohlensäure.

Es verliert also beim Kochen mit Wasser je nach der Länge der Zeit und der Masse des Wassers die kohlensaure Beryllerde an Säure, und daher kommt es, dass

Schaffgotsch ein Salz erhielt, welches zwischen 2 und 3 des Verf. steht. In dem Maasse, wie sie Kohlensäure verliert, nimmt sie Wasser auf.

Die *schwefelsaure Beryllerde* stellte W. so dar: die mit überschüssiger Schwefelsäure behandelte Beryllerde wurde völlig zur Trockne gedampft, aber dabei eine zu hohe Temperatur vermieden, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen und wiederholt umkrystallisirt. Die Resultate der Untersuchung dieses Salzes waren im Wesentlichen mit denen Berzelius's und Awdejew's übereinstimmend $=\dddot{B}e\dddot{S}_3 + 12\dot{H}$. Das Salz verliet bei 35° C. 4 Atome und bis 110° noch 7 weitere Atome Wasser, wird dann zu einem grauen Krystallmehl und bleibt eben so löslich in Wasser wie vorher. Bei 150—200° C. verliert es nichts von seiner Schwefelsäure.

Das *Atomgewicht des Berylliums* bestimmte W. aus dem mehrmals umkrystallisirten schwefelsauren Salze, indem er die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit reinem Chlorbaryum und aus dem Filtrat nach Entfernung des überschüssigen Barytsalzes die Beryllerde mittelst Schwefelammonium fällte. Die Zahlen, welche er erhielt für die Beryllerde als $\dot{B}e$ und $\dddot{B}e$, waren:

$\dot{B}e$	$\dddot{B}e$
157,64	472,9

im Mittel aus 4 Versuchen,

und diese stimmen sehr gut mit denen Awdejew's überein, wenn man letztere nach den jetzt üblichen Atomgewichten umrechnet.

Das Atomgewicht des Berylliums wird demnach

86,5 oder 6,92, wenn die Beryllerde $= \dddot{B}e$,

57,68 oder 4,61, wenn die Beryllerde $= \dot{B}e$

zusammengesetzt betrachtet wird.

LXX.
Allgemein anwendbare Bestimmungsmethode auf maassanalytischem Wege.

Diese allgemeiner anwendbare Methode von Streng (Pogg. Ann. XCII, pag. 57) beruht auf der Reduction des sauren chromsauren Kalis und der höhern Oxydation eines Zinnoxydulsalzes und als Merkmal der vollendeten chemischen Einwirkung wird die blaue Färbung der Jodstärke benutzt, welche aus etwas zugefügtem Jodkaliumkleister entsteht, sobald der erste Tropfen der Chromsalzlösung keine anderweitig zu reducirende Substanz mehr vorfindet. Es ist dieses also eine Methode, welche wie die Bunsen's auf der leichten Erkennbarkeit der vollendeten Reaction mittelst Jods beruht. Um die Fehler, welche aus dem bekanntlich beim Aufbewahren leicht veränderten Gehalt der Zinnoxydulsalzlösung entspringen können, zu vermeiden, wird vor jeder neuen Versuchsreihe die Zinnlösung von Neuem titrirt.

Diese Methode hat in der Anwendung des $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ vor dem $\dot{K}\dddot{Mn}$ einen Vorzug, da durch mehrmaliges Umkrystallisiren das $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ leicht rein zu erhalten ist und sich in Lösung selbst bei Anwesenheit organischer Substanzen unzersetzt erhält.

Das Verfahren ist folgendes: Man bereitet sich aus reinem, in Porzellangefässen durch Schmelzen entwässertem $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ eine titrirte Lösung, die in 1 C.-C. 0,01 oder 0,02 Grm. $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ enthält, ferner eine Lösung von Zinnchlorür aus bestem Staniol in concentrirter Salzsäure, die nachher mit 2 bis 3 Th. Wasser verdünnt wird, und endlich eine beliebige Jodkaliumlösung, die mit frischer Stärkelösung versetzt wird.

Die Reaction der Chromsäure auf das Zinnoxydul findet in folgender Weise statt: $3\dot{Sn}$ und $2\dddot{Cr} = 3\ddot{Sn}$ und $\overline{\dddot{Cr}}$, so dass man z. B. aus einer zinnhaltigen Substanz die procentige Quantität x Zinn aus der Gleichung:

$$x = \frac{3Sn.100.c.C}{\dot{K}\dddot{Cr}_2.A}$$

findet, worin c den Gehalt an festem $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ in 1 C.-C. der titrirten Lösung, C die Anzahl der verbrauchten C.-C. dieser Lösung und A die angewandte Menge der zu untersuchenden Substanz angeben. Enthält letztere das Zinn als Oxyd, Chlorid u. s. w., so muss es erst in die niedrigere Oxydationsstufe zurückgeführt werden, am bequemsten fällt man es durch Zink aus und löst es wieder in kochender Salzsäure auf. Da durch mehrfache Versuche sich herausgestellt, dass für je 100 Th. Zinn 83,2 Th. $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ gleichwerthig sind, so lässt sich obige Formel auch so gestalten:

$$x = \frac{100.100.c.C}{83,2.A.}$$

Auf ähnliche Weise lässt sich auch das Kupfer bestimmen, wenn es in Kupferoxydul verwandelt ist, insofern letzteres so lange die Chromsäure zerstört, bis es in Oxyd übergeführt ist. Man reducirt zu diesem Zweck das Kupferoxydsalz (welches keine Salpetersäure enthalten darf) mittelst Kali und Zucker zu Oxydul, löst dieses in Salzsäure und fügt zu der mit Jodkalium und Stärkelösung versetzten Flüssigkeit so lange Lösung des $\dot{K}\dddot{Cr}_2$, bis die Bläuung durch Jodstärke eintritt. Die Gleichung $3\dot{\bar{Cu}}$ und $2\dddot{Cr} = 6\dot{Cu}$ und $\dddot{\bar{Cr}}$ giebt die Grundlage für die Berechnung ab, welche nach der Formel

$$x = \frac{100.c.C.6Cu}{\dot{K}\dddot{Cr}_2.A}$$

vorgenommen wird. Darin bedeuten c, C und A dasselbe wie oben, und die Zeichen Cu und $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ das Atomgewicht der betreffenden Körper.

Um das Blei zu bestimmen, verwandelt der Verf. die Salze desselben durch Kochen mit Kali und Chlorkalk in $\ddot{Pb}$, wäscht dieses aus, behandelt es hierauf mit einem Ueberschuss von titrirter Zinnchlorürlösung, bis es in Chlorblei umgeändert ist, und bestimmt in der übrigen Flüssigkeit durch $\dot{K}\dddot{Cr}_2$, wie viel von der Zinnchlorürlösung un-

verändert geblieben ist. Auf dieselbe Art lassen sich auch Mangan-, Kobalt- und Nickelsalze voluminometrisch untersuchen, aber Wismuthsalze nicht, und der Verf. vermuthet, dass die Formel der Wismuthsäure nicht richtig sei. Die Gleichungen $\dot{Sn}$ und $\ddot{Pb} = \ddot{Sn}$ und $\dot{Pb}$, $\dot{Sn}$ und $\ddot{Mn} = \dot{Sn}$ und $\dot{Mn}$, $\dddot{\overline{Co}}$ und $\dot{Sn} = 2\dot{Co}$ und $\ddot{Sn}$ erklären den Vorgang und geben die Grundlage für die Berechnung.

Quecksilbersalze werden unmittelbar mit Salzsäure und dann mit der titrirten Zinnchlorürlösung im Ueberschuss versetzt, und wenn alles Quecksilber reducirt ist, aus der übrigen Lösung die Menge nicht umgewandelten Zinnoxydulsalzes durch $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ bestimmt. $\dot{\overline{Hg}}$ und $\dot{Sn} = 2Hg$ und $\ddot{Sn}$ und $\dot{Hg}$ und $\dot{Sn} = Hg$ und $\ddot{Sn}$.

Auf dieselbe Art kann man auch die Verbindungen des Chlors und seine Sauerstoffsäuren bestimmen, denn Cl und $Sn = SnCl_2$, $\dot{Cl}$, $\dot{H}$ und $2\dot{Sn} = HCl$ und $2\ddot{Sn}$ u. s. w. und wie leicht begreiflich auch die des Jods.

Die schweflige Säure geht unter Reduction der Chromsäure in Schwefelsäure über, und zwar nach der Formel $3\ddot{S}$ und $2\dddot{Cr} = 3\dddot{S}$ und $\dddot{\overline{Cr}}$, und lässt sich demnach ebenfalls auf die genannte Weise bestimmen.

Dass auch Chromsäure in ihren Salzen mittelst Ueberschuss von Zinnchlorür reducirt und durch Ermittlung des nicht zersetzten Zinnsalzes vermöge einer Lösung von $\dot{K}\overline{Cr}_2$ bestimmt werden kann, leuchtet nicht minder ein. Die Gleichung

$$x = \frac{2\dddot{Cr}.100.100.c.C}{3Sn.83{,}2.A}\left(\frac{G.C}{g} - K\right)$$

in welcher G die Anzahl C.-C. der zur Reduction der $\overline{Cr}$ gebrauchten Zinnchlorürlösung, g die Anzahl C.-C. der Zinnlösung, welche zur Ermittlung ihres Zinngehalts gedient haben, K die Anzahl C.-C. der $\dot{K}\dddot{Cr}_2$lösung, welche zur Oxydation der überschüssig angewendeten Zinnlösung verwendet wurden, C die Anzahl C.-C., die zur Oxydation von g Zinnlösung erforderlich waren und die übrigen Zeichen dasselbe wie in der ersten Fosmel bedeuten, giebt die Methode der Berechnung an. Das Verfahren ist folgendes.

man kocht das chromsaure Salz, welches untersucht werden soll, mit einer überschüssigen Anzahl C,-C. der Zinnchlorürlösung, giesst die Flüssigkeit in ein Glas und zerstört mit der titrirten Lösung von $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ alles noch vorhandene Zinnchlorür. Dann titrirt man von der Zinnchlorürlösung 10 bis 20 C.-C. für sich mittelst derselben Chromsäurelösung und liest an beiden Büretten die Menge der verbrauchten Lösungen ab.

LXXI.

Notizen.

1) *Ueber das Cyanbenzoyl.*

Bei der Destillation gleicher Aequivalente von trocknem Cyanquecksilber und Chlorbenzoyl (aus Phosphorsuperchlorid und Benzoësäure dargestellt) erhielt H. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 62) ein Destillat, welches nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrte. Diese, mit warmem Wasser von Chlorquecksilber befreit, hatten die Zusammensetzung des reinen Cyanbenzoyls, $C_{14}H_5O_2Cy$, einen stechenden, die Augen angreifenden Geruch und erhielten sich unverändert farblos in einem verschlossenen Gefäss. Bei 31° C. schmolzen sie und erstarrten sie, bisweilen aber blieb die geschmolzene Masse weit unter ihrem Erstarrungspunkt flüssig und wurde erst durch Schütteln fest. In Wasser kann das Cyanbenzoyl lange gekocht werden, ohne sich merklich zu zersetzen. Der Siedepunkt der Verbindung liegt zwischen 206—208° C.

Durch Kalilauge bildeten sich nur Benzoësäure und Blausäure als Zersetzungsprodukte und secundär Ameisensäure und Ammoniak, keine Säure von der Formel

$$C_{16}H_5O_3 + \dot{H},$$

wie der Verf. erwartete.

2) *Die Bestandtheile der Cacaobutter.*

Durch frühere Untersuchungen von Boussingault und Stenhouse war bekannt, dass Cacaobutter reich an Stearinsäure sei und ausserdem noch Margarinsäure und Elaïnsäure enthalte.

C. Specht und A. Gössmann (Ann. d. Chem. und Pharm. XC, 126) haben die Säuren aus der mit Natron verseiften Cacaobutter nochmals untersucht und zwar durch fractionirte Fällung mit essigsaurer Magnesia. Sie fanden in dem ersten $^1/_{10}$—$^1/_{12}$ der Säuren fast reine Stearinsäure, aus der ammoniakalisch gemachten Lösung der rückständigen Mutterlauge fiel palmitinsaure Magnesia und in dem Rückstand hiervon liess sich auch noch Oelsäure nachweisen, wiewohl in sehr geringer Menge.

---

3) *Indigo im menschlichen Organismus.*

Die Beobachtung Hill Hassall's (ds. Journ. LX, 382) hat auch H. v. Sicherer (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 120) gemacht. Bei Zusatz von rauchender Salzsäure, verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure schied sich der Farbstoff allmählich aus, der Harn färbte sich rothbraun und nach einigem Schütteln erschien ein tiefblauer Schaum oder ein dünnes röthlich-blau schillerndes Häutchen.

Der getrocknete Farbstoff bildete ein dunkelblaues Pulver mit kupferrothem Strich, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, löslich in siedendem Alkohol und Aether mit blauer Farbe, setzt sich aber aus der Lösung grösstentheils wieder ab. Bei 280° verwandelt es sich in einen purpurnen Rauch, der glänzende purpurfarbene Prismen bildet. Kurz es verhält sich jene Substanz wie reines Indigblau.

---

4) *Vorkommen der Aconitsäure.*

Das mit dem Aconitum nahe verwandte Delphinium untersuchte Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 98) auf einen Gehalt an Aconitsäure und fand in der That diese Säure darin.

Das Kraut von *Delphin. Consolida* (Rittersporn) wurde nach vollendeter Blüthe ausgepresst, der Saft gekocht, vom coagulirten Eiweiss abfiltrirt und der Kalk mit oxalsaurem Kali gefällt. Das Filtrat wurde mit essigsaurem Blei gefällt, das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und diese Operation so oft wiederholt, bis die Lösung ziemlich farblos war. Die zur Trockne verdampfte Flüssigkeit gab an Aether die Aconitsäure ab, welche in der bekannten Weise krystallisirt und bei der trocknen Destillation Itaconsäure lieferte. Das Silbersalz enthielt 69,57 p. C. $\dot{A}g$, die Rechnung verlangt 69,21 p. C.

W. hält es für besser, die vom Eiweiss befreite Flüssigkeit so weit einzudampfen, bis der aconitsaure Kalk herauskrystallisirt und diesen dann weiter zu verarbeiten. Die Reinigung gelingt alsdann besser.

---

5) *Analyse fossilen Elfenbeins.*

Durch Hrn. Prof. Hausmann gelangte Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 100) in den Besitz fossilen Elfenbeins, dessen innere Masse von der Zahnrinde durch Verwitterung getrennt war, so dass beide sich isolirt untersuchen liessen. Der verwitterte Zahnknochen war vollkommen weiss, sehr locker und leicht zu pulverisiren; er bestand aus concentrisch über einander gelagerten Schichten, die sich beim Durchbrechen leicht von einander lösten. Die Zahnrinde hatte ihre ursprüngliche Härte und Festigkeit beibehalten, hinterliess beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure eine bedeutende Menge Knorpel und liess sich erst pulvern, wenn die organische Substanz durch Glühen

zerstört war. Auf der äussern Fläche lag eine dünnblättrige braunrothe Schicht von Eisenoxyd.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Zahnknochen.	Zahnrinde.
Phosphors. Kalk	67,94	47,51
„ Magnesia	1,93	0,53
Kohlens. Kalk	18,45	10,83
Eisenoxyd	Spur	1,63
Wasser	6,26	9,63
Organ. Substanz	6,38	28,57
	100,96	
Thonerde		0,72
Kieselerde		0,24
Fluorcalcium		1,24
		100,90

---

6) *Oxalate von Baryt und Strontian.*

Setzt man zu überschüssiger Oxalsäurelösung eine Auflösung von Chlorbaryum, so erhält man, wie schon Gmelin beobachtete, grosse Krystalle, die nach Bérard saurer oxalsaurer Baryt sein sollten. Dies bezweifelte Graham. Indessen hat Wicke (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 101) dieses Salz, gepresst und getrocknet, von Neuem untersucht und es in der That aus $\dot{Ba}\ddot{\overline{C}} + \dot{H}\ddot{\overline{C}} + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Es löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser und wird auf Zusatz von Weingeist wieder gefällt.

Setzt man zu einer concentrirten Chlorbaryumlösung sehr wenig Oxalsäure, so scheidet sich ein krystallinisches Salz aus, welches ebenfalls in Wasser schwer löslich ist und aus $2\dot{Ba}\ddot{\overline{C}} + \dot{H}$ besteht.

Salpetersaure Strontianerde liefert, auf die eine oder die andere Weise behandelt, dasselbe Salz, welches aus mikroskopischen Quadratoctaëdern und $\dot{Sr}\ddot{\overline{C}} + 3\dot{H}$ besteht.

---

7) *Einige propionsaure Salze.*

F. Wrightson hat aus Cyanäthyl Propionsäure (Metacetonsäure) dargestellt und beschreibt einige bisher noch nicht bekannte Verbindungen derselben (Ann. der Chem. u. Pharm. XC, p. 44).

Das *Kalkerdesalz*, $\dot{C}aC_6H_5O_3 + \dot{H}$, erhalten durch Neutralisiren wässriger Propionsäurelösung mit frisch gefälltem kohlensauren Kalk, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in langen büschelförmig vereinigten Prismen. Es ist luftbeständig und verliert das Krystallwasser erst bei 100° C.

Das *Kupferoxydsalz*, $\dot{C}uC_6H_5O_3 + \dot{H}$, auf ähnliche Art gewonnen, bildet regelmässige grüne Octaëder, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind, sie verlieren bei 100° C. ihr Krystallwasser.

Das *Baryterdesalz*, $\dot{B}aC_6H_5O_3 + \dot{H}$, bildet grosse regelmässige Prismen bei freiwilligem Verdunsten und verliert ebenfalls bei 100° C. sein Krystallwasser.

Der *propionsaure Fuseläther*, $C_{10}H_{11}O + C_6H_5O_3$, dargestellt durch Destillation gleicher Aequivalente von schwefelsaürem Amyloxyd-Kali und propionsaurem Kali, ist eine klare, wasserhelle, wie Ananas riechende Flüssigkeit, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether aber in allen Verhältnissen löslich, siedet bei ungefähr 155° C.

---

8) *Calomel auf nassem Wege zu bereiten,*

schlägt Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 124) vor, die Lösung von Sublimat in Wasser von 50° mit schwefliger Säure zu sättigen und eine Zeit lang zu digeriren. Man erhält ein sehr fein vertheiltes krystallinisches Präparat, welches eben so fein ist wie der Dampfcalomel und wahrscheinlich von letzterem in seiner Wirkung sich nicht unterscheidet. Die Operation ist ganz gefahrlos, und wenn man erst die geeignete Temperatur durch Versuche wird ausgemittelt haben, so wird sich auch wohl sämmtlicher Sublimat durch eine Operation umwandeln lassen.

---

9) *Die Bohnerze von Kandern*

hat Weltzien durch R. Schenk (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 123) von Neuem analysiren lassen und fand sie so zusammengesetzt:

	Revier Auggen.	Revier Heuberg.	Altinger Stollen bei Schliengen.	Kandern.
$\dddot{Fe}$	71,714	75,508	68,700	70,460
$\dddot{Al}$	6,714	6,857	7,472	5,882
$\dddot{Si}$	13,000	5,802	11,803	13,043
$\dot{H}$	8,235	12,987	11,532	11,125
$\dot{Ca}$	0,600	Spur	Spur	Spur

Die Erze gelatiniren beim Behandeln mit Königswasser nicht, wie früher Walchner behauptet hatte, sondern verhalten sich wie Thoneisenstein. Auch die schaligen Modificationen gelatiniren nicht mit Säuren und erweisen sich als thonhaltiges Eisenoxydhydrat.

Die Annahme eines eigenthümlichen Eisenoxydulsilicats, welches bis jetzt in den Lehrbüchern unter dem Namen „Bohnerz der Juraformation" figurirt, ist daher ein Irrthum.

---

10) *Die Wirkung des Braunsteins als Entfärbungsmittel des Glases.*

Bekanntlich wird geringer Zusatz von Braunstein mit Erfolg als entfärbendes Mittel für Glassätze angewendet, welche ohne denselben ein grünes Glas geben würden. Diese Wirkung erklärt man gewöhnlich durch den Uebergang des Eisenoxyduls in Oxyd auf Kosten eines Theils Sauerstoff des Braunsteins, da die schwach gelbe Farbe des Eisenoxyds in dünnen Schichten nicht bemerkbar ist. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. XC, 112) glaubt aber, dass diese Erklärung nicht richtig sei, da andere oxydirende Mittel, wie Salpeter, nicht dieselbe Wirkung wie Braunstein haben, dass vielmehr das Manganoxydul durch seine eigne dem Glase mitgetheilte Farbe entfärbend wirke, indem das Grün des Eisenoxyduls durch das Roth des Manganoxyduls aufgehoben wird. Das geschieht auch, wenn man zu einer concentrirten Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls eine Lösung von $\dot{Fe}\dddot{S}$ oder FeCl in richtigem Verhältniss hinzufügt. Aehnlich verhält sich

bekanntlich eine Mischung von Nickel- und Kobaltoxydulsalzen, die nur einen schwachen Stich ins Blaue behält.

Es fragt sich also, ob ein reines Eisenoxydulglas mit Manganoxydulglas zusammengeschmolzen eine farblose Masse giebt.

---

11) *Ueber Santonin.*

(Aus einem Briefe des Herrn Oswald Hautz in Dresden an Erdmann.)

Berzelius rechnet das Santonin zu den Säuren und nennt es Santonsäure, Heldt dagegen (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIII, 10) erklärt es für ein krystallisirtes Harz. Seit ich fand, dass das Santonin die Kohlensäure aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze austreibt, muss ich der Berzelius'schen Ansicht den Vorzug geben.

Ich erhitzte 15 Grm. Santonin mit einer wässrigen Lösung von kohlensaurem Natron in einem Kolben über der Spirituslampe zum Sieden, mit dem Kolben war eine Flasche mit Kalkwasser verbunden, um etwa entweichende Kohlensäure entdecken zu können. Nachdem das Sieden eingetreten war, sah man sehr bald eine Trübung entstehen, und, nach $^1/_4$stündigem Kochen, während sich das Santonin nach und nach vollständig gelöst hatte, fand sich eine bedeutende Fällung von kohlensaurem Kalk in der Vorlage. Im Kolben war die Natronverbindung entstanden, und, um auch das charakteristische Merkmal des Eingehens der Verbindung zu zeigen, die Flüssigkeit im Kolben färbte sich während der Lösung und bis zur vollständigen Lösung vorübergehend roth. Erst, nachdem die Flüssigkeit vollkommen klar geworden war, verschwand die rothe Färbung wieder (Heldt bemerkte diese Reaction nur bei Gegenwart von Weingeist [seine Abhandlung pag. 24], ich dagegen habe sie stets beobachtet, wenn ich weisses Santonin mit Basen und Wasser zusammenbrachte), und ich erhielt aus derselben durch Verdunsten Krystalle der Natronverbindung.

Wenn auch am Santonin durchaus keine Reaction auf

Lakmus wahrzunehmen ist, wenn auch die Natronverbindung alkalische Reaction besitzt (was übrigens beim kohlensauren Natron auch der Fall ist), wenn auch stets ein Ueberschuss von $NaOCO_2$ angewendet werden muss, um die NaOverbindung darzustellen, so ist doch die Eigenschaft, CO_2 auszutreiben, so bezeichnend, dass man das Santonin als Säure anerkennen muss. Das leichtlösliche santonsaure Natron empfehle ich übrigens dem ärztlichen Publikum statt des unlöslichen Santonins selbst zur Anwendung.

Heldt hat in seiner Abhandlung sich ausführlich über Harzbildung des Santonins ausgelassen. Santonin oder vielmehr Santonsäure geht in Gegenwart von Wasser in der Siedhitze, bei Einwirkung von Mineralsäuren (ich beobachtete dies Verhalten bei Gegenwart von Salzsäure) und ätzenden Basen (wie mir das Verhalten gegen Natronhydrat zeigte), theilweise in ein braunes Harz über, das alle die Eigenschaften zeigte, die Heldt angiebt; es ist beim Entstehen sehr klebrig, wird unter Wasser fest und nach und nach beim Kneten unter Wasser heller und bröcklich, verliert endlich seinen ganzen Zusammenhang; dasselbe Harz übrigens, das sich während der Darstellung des rohen Santonins aus dem Samen abscheidet. Die Darstellung geschieht hier nach der Cerutti'schen Angabe, durch Auskochen der Samen mit Kalkmilch und Fällen der concentrirten Fluida durch Salzsäure.

Für die Untersuchung der bei Destillation ätherischer Oele mit übergehenden sauren Wässer, die ich unter Ihrer Leitung begann, für Sie sammelnd, sättigte ich neulich das sauer reagirende Wasser, das bei der Destillation des Wurmsamenöls (zur Darstellung des Santonins wird der Samen vorher durch Destillation vom Oel befreit) mit übergeht, mit $NaOCO_2$. Beim Verdampfen der gebildeten Salzlösung bekam ich aus einer wasserhellen Lösung eine immer mehr sich färbende Flüssigkeit, und, da ich zur Trockne verdampfte, eine dunkelbraun gefärbte Salzmasse. Ich glaube fast, dass sich aus dem Oel Santoninharz gebildet hat.

—

12) *Ueber die bei der Destillation ätherischer Oele übergehenden sauren Wässer*

hat Herr O. Hautz (s. d. vorstehende Notiz) vor längerer Zeit eine Untersuchung begonnen, welche später fortgesetzt werden soll. Das Material hatte Herr Dr. Ficinus in Dresden durch Sättigen grosser Massen der Wässer mit kohlensaurem Natron und Eindampfen zur Untersuchung vorbereiten lassen.

Die concentrirten Salzlösungen wurden durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht oder zur Trockne verdunstet. Die Salze wurden durch Schwefelsäure zersetzt und destillirt, wobei zum Theil ölartig auf dem Wasser schwimmende Säuren erhalten wurden, deren Natur noch nicht vollständig festgestellt ist. Eine solche oder ein Gemenge mehrerer ölartiger Säuren wurde z. B. aus dem bei Destillation der römischen Camille (*Anthemis nobilis*) erhalten. Die hierbei erhaltene Säure, oder mindestens der Hauptbestandtheil des Gemenges mehrerer Säuren, lieferte ein sehr schön krystallisirendes Natronsalz und ein amorphes Barytsalz, das auf Wasser drehende Bewegung zeigt. Dagegen gab *Chamomilla vulgaris* bei der Destillation ein Wasser, dessen Säure wesentlich Essigsäure war. Das schön krystallisirte Barytsalz wurde zur Bestätigung der durch die Reactionen als solche dargethanen Essigsäure analysirt.

1) 391 Grm. verloren bei 100° 0,106 Grm. Wasser.

2) 282 Grm. des getrockneten Barytsalzes gaben beim Glühen 0,989 Grm. kohlensauren Baryt = 0,767 Baryt oder 59,82 p. C. Baryt.

Hiernach besteht das wasserfreie Barytsalz aus:

Baryt	59,8
Säure	40,2
	100,0

das wasserhaltige aus:

Baryt	55,88
Säure	37,58
Wasser	6,54

übereinstimmend mit der Formel des essigsauren Baryts $C_4H_3O_3 + BaO + HO$, welche fordert:

Baryt	56,0
Essigsäure	37,3
Wasser	6,6

Das Wasser von Majoranöl (*Origanum Majorana*) gab gleichfalls Essigsäure. Das schön krystallisirte Barytsalz wurde analysirt.

0,794 Grm. gaben bei 100° getrocknet 0,053 Wasser ab = 6,67 p. C.

0,740 Grm. getrocknetes Salz lieferten beim Glühen 0,571 Grm. kohlensauren Baryt = 0,443 Grm. Baryt oder 59,85 p. C.

In 100 Theilen:

	Gefunden.	Ber. nach $C_4H_3O_3$, BaO, HO.
Baryt	56,04	56,0
Säure	37,68	37,3
Wasser	6,28	6,6
	100,00	100,0

Wasserfrei:

	Gef.	Ber.
Baryt	59,8	60,0
Säure	40,2	40,0

E.

13) *Ueber die Analyse von Cement und Mörtel, so wie die Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde.*

(Aus einem Schreiben des Herrn Dr. Gunning in Utrecht an Erdmann.)

Herr Sainte Claire-Deville (dies. Journ. LXII, 81) will seine neue Methode der Analyse mittelst salpetersaurem Ammoniak zur Untersuchung der hydraulischen Kalke und Mörtel anwenden. Seit einigen Monaten mit der Untersuchung von Cement und Mörtel beschäftigt, hatte ich mir die Aufgabe gestellt, z. B. im Portlandcement den freien Kalk von den Silicaten zu trennen, und auf diese Art seine rationelle Zusammensetzung zu ermitteln. Schon längst hatte ich dafür die Anwendung von Ammoniaksalzen versucht, aber ich fand, dass die Kalk- oder Kalk-Thonerde-Silicate, welche im Portlandcement vorkommen, in Wasser nicht unlöslich sind und somit durch Ammoniaksalze unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt werden. Es ist leicht, diese Löslichkeit der Kalksilicate zu zeigen. Reibt man nämlich Pulver von frischem Portlandcement mit einem Ueberschuss von einer sehr schwachen Oxal-

säurelösung zusammen, so wird der freie Kalk in unlösliches oxalsaures Salz verwandelt, und bringt man nach einiger Zeit die Flüssigkeit auf ein Filter, so läuft eine klare kalkfreie und schwach saure Flüssigkeit ab. Wäscht man aber das auf dem Filter Zurückgebliebene mit Wasser aus, so trübt sich die Flüssigkeit im Augenblicke, wo die saure Reaction des Waschwassers aufhört. Das lösliche Kalksilicat (das durch die Oxalsäure nur theilweise zersetzt ist), geht durch's Filter und wird durch die Oxalsäure im Filtrat gefällt. Es ist somit unmöglich, durch Anwendung von Ammoniaksalzen die gestellte Aufgabe zu lösen, wenigstens in wässriger Auflösung. Seitdem habe ich alkoholische Lösungen von solchen neutralen schweren Metallsalzen, deren Säuren in Alkohol lösliche Kalksalze geben, anzuwenden versucht, und ich hoffe, dass entweder das Silbernitrat oder das Sublimat mir die gewünschten Dienste leisten wird. Die Anwendung des Alkohols verhindert zugleich jede chemische Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen des Mörtels.

Ferner hat eine Mittheilung des Herrn v. Kobell über die Trennung der Alaunerde vom Eisenoxyde (dies. Journ. LXII, 97) meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Diese Trennung bleibt immer eine missliche Sache. Aber ich glaube auf folgende Weise dieselbe sehr vereinfachen zu können. Ich theile die Flüssigkeit, aus welcher Al und Fe zu bestimmen sind, in zwei gleiche Theile, fälle den einen mit Ammoniak oder Schwefelammonium, filtrire, süsse aus, glühe und wäge das gemischte Präcipitat. Zu der zweiten Hälfte setze ich so lange neutrales weinsaures Kali oder freie Weinsäure, bis die Flüssigkeit durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird. Setze ich jetzt Schwefelammonium zu, so wird das Eisen vollständig abgeschieden, aber die Alaunerde bleibt gelöst, weil das Aluminium auf nassem Wege keine Schwefelverbindung bilden kann. Der Gewichtsunterschied der beiden Präcipitate giebt mir die Menge der Alaunerde.

---

14) *Ueber die Acetontheorie.*

Von Chancel.

Ich lese so eben in den „*Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, April* 1853" eine interessante Mittheilung des Herrn Prof. Städeler über einige Verbindungen und Abkömmlinge des Acetons. Die Resultate des Hrn. Verfassers sind nichts Anderes als eine neue Bestätigung einer schon seit 1845 durch mich aufgestellten und in allen französischen und deutschen chemischen Zeitschriften veröffentlichten Theorie. Dieselbe ist bestimmt allen Chemikern bekannt, denn ich habe sie mehrmals in meinen spätern Arbeiten erwähnt, und man findet sie in Gmelin's Handbuch und selbst in andern kleinern deutschen Lehrbüchern aufgenommen. Im Jahre 1851 habe ich diese Theorie in einer mit meinem Freunde Professor Gerhardt gemeinschaftlich abgefassten Schrift noch weiter entwickelt, und wir haben in derselben unter andern folgende Verhältnisse hervorgehoben:

1. *Die flüchtigen Säuren der homologen Reihe* $C_{12}H_{12}O_4$ *deriviren von der Ameisensäure. Die Essigsäure ist Methylameisensäure.*

2. *Die diesen Säuren entsprechenden Acetone sind die Aether der Aldehyde. Das essigsaure Aceton ist Methylaldehyd; das Propion ist Aethyl-Propionaldehyd* u. s. w.

Dies sind, wie man sieht, genau die Grundsätze, welche Herrn Städeler bei seinen Versuchen geleitet haben, und es ist gewiss höchst auffallend, dass dieser Chemiker meiner Arbeit hierbei mit keinem Worte erwähnt, wodurch der Anschein entsteht, als wäre Er selbst der Urheber der in Frage stehenden Theorie.

Montpellier, im Juni 1854.

LXXII.
Ueber das Vorkommen des kohlensauren Kalks in den Pflanzen.

Von

Payen.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. tom. XLI, p. 164.)

Als Fourcroy und Vauquelin bei Untersuchung der unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien die Gegenwart verschiedener, in der Hitze zersetzbarer Salze nachwiesen, glaubten sie annehmen zu müssen, dass der in den Aschen sich findende Kalk oder kohlensaure Kalk nie als solcher in den Pflanzen enthalten wäre, sondern in Form von Salzen, welche in der Hitze zersetzt und zu einer mehr oder minder mit Kohlensäure verbundenen Base reducirt würden*).

Diese Meinung hat sich bis jetzt erhalten, und sie schien noch durch andere Umstände bestätigt zu werden. Denn behauptet man, wie dies Mehrere gethan haben, dass die Gesammtheit der Pflanzensäfte sauer reagirt, und die kohlensauren Salze zersetzt, so ist die Präexistenz der letztern in den Pflanzen nicht anzunehmen.

Ausserdem stand diese Ansicht weder mit den Ergebnissen der Aschenanalysen de Saussure's in Widerspruch, noch mit den Resultaten der zahlreichen Analysen Berthier's**).

*) *Annal. du Muséum d'histoire naturelle, t. XIII, p. 1.*

**) Ich selbst habe nachgewiesen, dass das in den Pflanzen am häufigsten sich findende Salz oxalsaurer Kalk ist, welcher beim Einäschern kohlensauren Kalk giebt. Man beobachtet ihn unter verschiedenen Krystallformen in kurzen oder mehr oder weniger verlängerten Prismen, in Rhomboëdern, in Agglomerationen parallel aneinander geschichteter Nadeln, von welchen man grosse Mengen in ein und derselben Zelle findet, endlich in anderen Agglomerationen von Rhomboëdern oder Prismen, die strahlenförmig um einen ge-

Allein genaue mikroskopische Beobachtungen setzten mich in den Stand, im Jahre 1848 eine grosse Menge von Thatsachen bekannt zu machen, welche mit den Regeln, die wir bei den chemischen Reactionen in Contact gesetzter Körper beobachten, in Widerspruch stehen; ich konnte unter Umständen verschiedene oder entgegengesetzte Zustände der in zwei benachbarten Zellen der vegetabilischen Gewebe befindlichen Flüssigkeiten nachweisen; diese waren neutral oder alkalisch in der einen und sauer in der anderen, obgleich ihre dünnen Membranen merklich durchdringlich waren.

So sind alle Drüsen, welche die Blätter und Zweige des Eiskrautes (*Mesembryanthemum crystallinum*) umgeben, mit einer weissen durchsichtigen, deutlich alkalisch reagirenden Lösung von oxalsaurem Kali oder Natron angefüllt, während die Säfte in den darunter liegenden Geweben eine entschieden saure Reaction besitzen*).

Mehrere Species von Chara sondern in den leichten, peripherischen, schraubenartig um ihren röhrenförmigen Organismus gewundenen Geweben reichliche Concretionen von kohlensaurem Kalk ab, während bei andern in demselben Wasser vegetirenden Species, z. B. der *Chara translucens*, ähnliche Absonderungen nicht beobachtet werden können.

Meyen hat an vier Feigenarten**) kugelförmige Körperchen beobachtet, welche um einen Stiel gelagert waren, und er glaubte, dass dieselben von einer gummiartigen,

---

meinsamen Mittelpunkt gruppirt und abgestumpft oder durch Pyramiden zugespitzt sind. Der pektinsaure Kalk findet sich zwischen den Zellen verschiedener Gewebe.

*) Siehe *cinquième Mémoire sur les développements des végétaux (concrétions et incrustations minérales); par M. Payen, tom. IX. des Savants étrangers, p. 77* und *Annales des Sciences naturelles t. XVI. (Botanique); 1841 p. 321.*

Gay-Lussac hat die Gegenwart der löslichen oxalsauren Salze in dem Eiskraut beobachtet, und de Candolle giebt an, dass die Flüssigkeit in den Drüsen alkalisch sei, ohne jedoch die saure Reaction der Säfte in den darunterliegenden Geweben zu erwähnen.

**) *Ficus elastica, Benghalensis, pisiformis* und *clusiaefolia.*

oberflächlich mit kohlensaurem Kalk bedeckten Masse gebildet würden. Ich habe jedoch nachgewiesen, dass sie aus einem lockern Gewebe bestehen, welches von sehr kleinen Zellen, die alle mit kohlensaurem Kalk angefüllt sind, gebildet wird.

Da die mineralischen Secretionen mit einem dünnen Häutchen überzogen sind, so begreift man, dass die durch die mineralischen Partikelchen aufgeblähten Behälter in der letzten Reihe der Zellen dieser kleinen kugelförmigen Körper, Warzen bilden, und dass die Körperchen im Durchschnitt gezahnt erscheinen.

Ich fand unter ähnlichen Bedingungen Concretionen von kohlensaurem Kalk in einem Gewebe, welches um einen Stiel von Cellulose gelagert war, in schwankenden Formen bei den Blättern aller Feigenarten, die ich untersuchen konnte, 18 an der Zahl*).

Aehnliche Concretionen habe ich in den Blättern anderer Pflanzen nachgewiesen; in den verschiedenen Gruppen der Familie der *Urticeen*, besonders in den *Celtis*, in *Conocephalus naucleiflorus;* ferner in den verschiedenen Arten von *Morus*, in *Parietaria officinalis*, *Urtica nivaea* (*Broussonetia papyrifera*), im Hopfen, Hanf etc.

Auch beobachtete ich den kohlensauren Kalk in den Früchten mehrerer *Celtis* (*Celtis orientalis*, *C. occidentalis*, *C. australis*, *C. cordata*), und zwar findet er sich hier in den Zellen der Gewebe der Kerne. Diesen wird durch die Mineralsubstanz eine so harte Consistenz ertheilt, dass man nicht einmal mit dem schärfsten Messer dünne Scheibchen von denselben abschneiden kann, ohne den Stahl schartig zu machen.

Hat man den kohlensauren Kalk durch Essigsäure oder verdünnte Salzsäure gelöst, so lassen sich die zwar noch

*) Diese sind ausser den genannten Species: *F. ferruginea*, *F. nymphaeifolia*, *F. carica*, *F. laurifolia*, *F. reclinata*, *F. Neumani nigida*, *F. religiosa*, *F. montana* (die Concretionen der letzteren finden sich in den kurzen Haaren der unteren Fläche), *F. scandens*, *F. glaucescens* und drei andere unbenannte Species aus den Gewächshäusern des naturhistorischen Museums.

festen, aber weniger compacten Kerne ohne Schwierigkeit anschneiden.

Betrachtet man dann das Gewebe, in welchem der kohlensaure Kalk abgelagert war, in sehr feinen Schnitten unter dem Mikroskop, so sieht man ein sehr feines Netz, welches an dem innern Theile jeder Zelle befestigt ist, deren Wände es bedeutend verdickt. Dieses Gewebe wird durch Jod orangegelb gefärbt.

Die Färbung, wie auch die Formen, verharren auf vielen Punkten, bis man durch Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure, welche die Wände der Zellen selbst zerstört, auf ihnen das charakteristische Kennzeichen der reinen Cellulose, nämlich eine lebhafte violette Färbung hervorbringt, welche allmählich verlöscht und nur orangefarbige oder braune Theilchen, die letzten Spuren stickstoffhaltiger organischer Substanzen, zurücklässt. In diesem Falle geht die Kalkabsonderung in dem Gewebe der Kerne noch vor sich und besteht neben den in dem Fleische der Frucht enthaltenen sauren Säften fort.

Die aus kleinen Kügelchen zusammengesetzte Mandel, welche fast die ganze Höhlung des Kerns ausfüllt, enthält eine grosse Menge einer öligen Secretion; ich habe durch Aether 0,48 ihres Gewichts im trocknen Zustande ausgezogen. Dieses Oel ist schwach gelblich und bleibt bei 20° C. flüssig.

Nach diesen verschiedenen Beobachtungen, die leicht zu wiederholen sind, indem man unter dem Mikroskop einige Reagentien einwirken lässt, könnte man glauben, dass sich die Gegenwart der in den Pflanzen präexistirenden kohlensauren Salze nur mittelst des Mikroskops nachweisen lasse, dass die Gewichtsmengen derselben zu gering seien, um auf experimentalem Wege bestimmt zu werden, und dass man sie mithin bei der Analyse bis zu einem gewissen Punkte vernachlässigen könne.

Allein ich habe versucht, die Menge des in einigen Pflanzenorganismen enthaltenen, kohlensauren Kalkes direct zu bestimmen, und über den Bau der den Früchten der *Celtis* angehörenden Organe, wie auch über die nähern

Bestandtheile ihrer verschiedenen Theile genaueren Aufschluss zu erlangen.

Als ich diese Versuche begann, waren die meisten Blätter schon gefallen, allein in einem Garten von Grenelle konnte ich die auf den Bäumen theilweise getrockneten Blätter von *Broussonetia papyrifera* und von dem schwarzen Maulbeerbaum noch sammeln. Das Austrocknen wurde vorsichtig, d. h. langsam, bei allmählich steigender Temperatur fortgesetzt, um so jede Infiltration saurer Säfte, die mit den Kalkabsonderungen in Berührung kommen konnten, zu vermeiden; ausserdem fand ich unter diesen geeigneten Umständen getrocknete Blätter vor, welche Peligot für seine Untersuchungen über die Ernährung und über die Produkte des Seidenwurms gesammelt hatte.

Diese verschiedenen, vollkommen getrockneten Blätter wurden fein zerstossen und gesiebt. Jede der Proben wurde gewogen in einen Ballon gebracht, welcher mit einem zum Auffangen und zur Bestimmung der Kohlensäure dienenden Apparat in Verbindung stand. Aus der Kohlensäure konnte leicht die äquivalente Menge des in den Blättern präexistirenden kohlensauren Kalkes berechnet werden.

In Folgendem findet man die Resultate dieses mit den Blättern vom schwarzen Maulbeerbaum, *Broussonetia papyrifera* und mehreren weissen Maulbeerbäumen angestellten Versuchs. Sie würden anders ausgefallen sein, wenn man junge Blätter angewendet hätte, da in diesen die Absonderung des Kalks möglicherweise noch nicht erfolgt wäre, ja es könnten sogar die zur Aufnahme desselben bestimmten Gewebe noch nicht vollkommen gebildet sein.

Bestimmung des in den Pflanzen präexistirenden kohlensauren Kalkes*).

Angewendete Blätter (getrocknet).	Gewicht.	Erhaltene Kohlensäure.	Procente an Kohlens.	Aequivalente des kohlens. Kalkes.
	Gr.	Gr.		
1. *Broussonetia papyrifera* Herbstblätter	6,210	0,025	0,40	0,90
2. *Morus nigra* Herbstblätter	9,750	0,100	1,01	2,27
2. *Morus nigra* Herbstblätter	37,800	0,415	1,09	2,30
3. *Morus alba* Sommerblätter	25,000	0,045	0,18	0,41
3. *Morus alba* Sommerblätter	25,000	0,050	0,20	0,45

Obige Tabelle zeigt, dass der Gehalt an normalem kohlensauren Kalk 4 bis 23 p. M. vom Gewicht der angewendeten, getrockneten Blätter, oder 4 bis 20 p. C. von der Totalmenge der in den Blättern enthaltenen Kalksalze beträgt. Diese auf der Waage ausgeführte Bestimmung stimmt also mit der Beobachtung unter dem Mikroskop überein, durch welche die Existenz des normalen kohlensauren Kalkes in den Geweben mehrerer Vegetabilien nachgewiesen wurde.

Noch leichter lässt sich der Beweis führen, wenn man die von der sauren, fleischigen Hülle befreiten Kerne mehrerer Celtisarten entweder ganz oder nachdem man

*) Poinsot und Wood haben mich bei diesen Bestimmungen unterstützt. Wir wollten durch eine approximative Bestimmung die mit den Blättern von *Morus alba* erhaltenen Resultate controliren, indem wir die aus 50 Gr. Blättern entweichende Kohlensäure in dreibasischem essigsauren Bleioxyd auffingen. Die so aufgefangene Kohlensäure wog 0,07 Gr., entsprechend 0,14 p. C. Kohlensäure oder 0,32 p. C. kohlensaurem Kalk, was mit obigem Resultat übereinstimmt, wenn man den Verlust an Kohlensäure bei dem letzteren Versuche in Betracht zieht.

sie vorsichtig im Schraubstocke zerbrochen und die inliegende ölige Mandel entfernt hat, einem ähnlichen Versuche unterwirft.

Die Fragmente der Kerne, die fast ganz aus einem mit Kalktheilchen gefüllten, vegetabilischen Gewebe bestehen, geben bei der Behandlung mit Salzsäure, die mit dem 5- bis 10fachen Volum Wasser verdünnt ist, in der Kälte alle Kohlensäure ab.

Ich erhielt so aus den getrockneten Kernfragmenten von *Celtis orientalis* 27 p. C. Kohlensäure, entsprechend 60 p. C. kohlensaurem Kalk*). Die Kerne von *Celtis cordata* gaben 28,1 p. C. Kohlensäure, entsprechend 63 p. C. kohlensaurem Kalk.

Das so vom kohlensauren Kalk befreite Gewebe der Kerne gab bei Behandlung mit reiner Salzsäure (HCl, 6HO) noch 1 p. C. kohlensauren Kalk mit Spuren von phosphorsaurem Kalk oder 2,75 p. C. vom Totalgewicht der inkrustirten Schalen ab.

Um zu ermitteln, in welchem Zustande sich die Kieselsäure in diesen Geweben befindet, äscherte ich Schnitte von Kernen ein, welche zuvor von kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk befreit worden waren, und ich konnte unter dem Mikroskop erkennen, dass die nicht gelöste Mineralsubstanz (Kiesel oder Kieselsäure) dem im Innern jeder Zelle entwickelten feinen Gewebe angehörte. Die freie Höhlung dieser Zellen ist nun ungefähr auf das Drittel des Durchmessers reducirt; die Wände waren durch das Gewebe, deren äusserst kleine Zellen durch Kalktheilchen angefüllt waren, verdickt.

Es ist vielleicht noch erwähnenswerth, dass dieses Gewebe, welches zur Aufnahme der Mineralsecretionen dient, eben so wie die Epidermis der Vegetabilien oder ihre äussere Haut aus Cellulose, die mit Kieselsäure und stickstoffhaltiger Substanz injicirt ist, besteht.

---

*) Die Mandeln derselben Früchte gaben nur 0,0364 Asche, welche grösstentheils aus löslichen Salzen bestand, und dem Wasser eine alkalische Reaction ertheilte.

Die anatomischen Untersuchungen und die Prüfung der näheren Bestandtheile der Früchte von *Celtis* gab folgende Resultate.

Celtis orientalis.

Die fleischige Umhüllung betrug		71,70 p.C.
Der Kern 28,5 und zwar	die Schale	17,81
	die Mandel	10,49
		100,00

Der Wassergehalt der	Umhüllung	betrug	0,583
„ „ „	Kernschale	„	0,0616
„ „ „	Mandel	„	0,166

Die Kerne von 100 Früchten wogen 10,444 Gr., also

die Schalen	7,169
die Mandeln	3,284

Schalen 67,30 =	Organische Gewebe (Cellulose und stickstoffhaltige Substanz	22,90
	Kieselsäure (in dem Gewebe)	4,40
	Kohlensaurer Kalk und Spuren von phosphors. Kalk u. phosphors. Magnesia	40,00
Mandeln 32,7 =	Organisches Gewebe	16,30
	Flüssiges Oel	15,20
	Mineralsubstanzen	1,20
100,00		100,00

Die Schalen der Kerne von *Cetis codrata* gaben bei der Analyse etwas mehr kohlensauren Kalk; doch ist die Differenz nur gering. Ich erhielt:

Organische Substanzen (Cellulose und stickstoffhaltige Substanz)	28,723
Kohlensaurer Kalk	64,234
Phosphors. Kalk und phosphors. Magnesia	Spuren
Kieselsäure	7,043
	100,00

Die Menge der Kohlensäure, welche der in dem Gewebe der Kerne von *Celtis* enthaltene kohlensaure Kalk entwickelt, ist so bedeutend, dass man ein starkes Aufbrausen beobachtet, wenn man ungefähr zwanzig Stück gut gewaschene Kerne in einem Probirglas mit etwa dem doppelten bis dreifachen Gewicht Wasser, das mit $^1/_{10}$ Salzsäure angesäuert ist, zusammenbringt. Hat man das Probirglas mit einem Kork verschlossen, so wird derselbe durch die Kohlensäure bald herausgetrieben. Die Gasentwicklung dauert 8 bis 10 Minuten fort.

LXXIII.
Ueber die Zusammensetzung des Pollen.

Von

Fremy und **Cloëz.**

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXV, p. 161.)

Die mit grösster Sorgfalt von Mohl, Brown, Payen, Decaisne und besonders von Fritzsche ausgeführten, mikroskopischen Beobachtungen beweisen, dass der Pollen keine einfache Verbindung ist; er besteht wesentlich aus äusseren Membranen, welche eine Substanz, die man Fovilla genannt hat, einhüllen.

Die Zusammensetzung der Fovilla scheint sehr complicirt zu sein; man findet in ihr eine dicke Flüssigkeit, ölige Tröpfchen, kleine körnige Körperchen und bisweilen Stärke.

Die Pollenkörner gewisser Pflanzen lassen ausserdem an ihrer Oberfläche eine fettige, harzige Substanz erkennen, welche die einzelnen Körnchen unvollkommen unter einander verbindet.

Um die Untersuchungen über den Pollen zu vervollständigen, schien es uns von Wichtigkeit, die Zusammensetzung sowohl der Membran an der Aussenseite der Körner als auch der fetten Körper, welche sich im Innern dieser Membran, oder an der Oberfläche finden, zu bestimmen; wir hielten es für nöthig, die näheren Bestandtheile des Pollens zu ermitteln, um so eine Vergleichung der chemischen Zusammensetzung desselben mit der anderer vegetabilischer Theile möglich zu machen. Dies ist der Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Aeussere fettige Substanz des Pollen.

Wie wir schon erwähnten, sind die Pollenkörner oft von einer fettigen, fadenziehenden Substanz umgeben, durch welche sie untereinander zusammenhaften.

Die Untersuchung dieser Substanz war von Wichtigkeit. Nach Einigen sollte sie mit dem im Innern des Pollens befindlichen Oel gleiche Beschaffenheit besitzen; Andere meinten, sie sei aus einer unvollständigen Zersetzung der Zelle, in welcher sich der Pollen gewissermassen entwickelt habe, hervorgegangen. Offenbar musste die Analyse über die wahre Natur dieser Substanz Aufschluss ertheilen.

Wir haben unsere Versuche mit dem Pollen von *Lilium croceum* ausgeführt, welcher, wie man unter dem Mikroskop erkennt, eine grosse Menge der äussern fettigen Substanz enthält. Wir konnten dieselbe leicht mit Aether ausziehen, welcher sie augenblicklich löst, ohne den Pollen zu verändern.

Sie ist stark gelb gefärbt, fettig und fadenziehend, in Wasser unlöslich, in Alkohol, selbst in kochendem, wenig löslich. Es ist unmöglich, eine krystallisirbare Substanz aus ihr zu gewinnen; sie scheidet sich aus ihrer alkoholischen oder ätherischen Lösung stets in harzigem Zustande ab; sie verhält sich gegen Reagenspapier neutral, und besitzt oft einen sehr deutlichen Geruch nach Wachs. Alkalien verseifen sie schwer und immer nur unvollständig. Die Seife wurde durch eine Säure zersetzt und gab eine flüssige, der Oelsäure ähnliche Fettsäure.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

1.

Substanz	0,431
Wasser	0,467
Kohlensäure	1,257

Dem entsprechen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,53
Wasserstoff	12,00
Sauerstoff	8,46
	100,00

2.

Substanz	0,267
Wasser	0,291
Kohlensäure	0,780

Dem entsprechen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,65
Wasserstoff	12,09
Sauerstoff	8,26
	100,00

Dieser fette Körper kommt also hinsichtlich seiner Zusammensetzung einigen von Levy analysirten vegetabilischen Wachsarten ziemlich nahe.

Die den äusseren fetten Körper des Pollens gelb färbende Substanz wird an der Luft, unter dem Einflusse selbst des diffusen Lichts, sehr leicht zersetzt.

Demnach besitzt der äussere fette Körper des Pollens eine gewisse Aehnlichkeit mit dem gelben Wachs. Man darf ihn nicht als eine reine chemische Verbindung betrachten, denn er besteht offenbar aus einem gelben Farbstoff, einem fetten Körper, welcher Alkalien verseift, und einer andern fetten Substanz, welche der Einwirkung concentrirter Kalilauge widersteht.

Wir vermuthen, dass sich dieser Körper in manchen gelben Wachsen findet, und dass er ihnen die gelbe Farbe und ausserdem die plastischen Eigenschaften ertheilt.

Unwahrscheinlich ist es uns, dass dieser fette Körper ein Ueberrest der Hülle sei, welche anfangs den Blumenstaub enthielt, da dieser fette Körper hinsichtlich der Zusammensetzung mit den stickstoffhaltigen oder stickstofffreien Membranen, welche die Zellen bilden, in durchaus keiner Beziehung steht.

Uebrigens hat Decaisne schon durch anatomische Beobachtungen nachgewiesen, dass der äussere fette Körper des Pollen von der Zellensubstanz vollkommen unabhängig ist.

Untersuchung der nähern Bestandtheile des Pollens der Lilie.

Unsere Untersuchungen wurden vorzüglich mit dem Pollen der weissen und gelben Lilie ausgeführt, da uns diese in ziemlich grosser Menge zu Gebote standen.

Wir wollen hier nicht die Form dieses Pollens und die Natur seiner äusseren Membran und seiner Fovilla in Betracht ziehen, sondern nur die Veränderungen beschreiben, welche der Pollen der Lilie unter dem Einfluss der hauptsächlichsten Reagentien erleidet, und die Zusammensetzung der näheren Bestandtheile, die sich aus demselben ausziehen lassen, angeben.

Kaltes Wasser wirkt nicht merklich auf den Pollen der Lilie ein; beim Kochen aber färbt es sich gelb und nimmt eine gummiartige Substanz auf, nämlich Dextrin. Bei fortdauernder Einwirkung verwandelt sich das Dextrin in Glucose.

Dieser Versuch lässt an der Existenz der Stärke im Innern des Pollens nicht mehr zweifeln; übrigens ist dieselbe schon von Payen nachgewiesen worden. Wässrige Jodlösung bringt auf dem Pollen der Lilie die blaue Färbung nicht sogleich hervor; doch bald tritt sie durch Endosmose in die Stäubchen ein, dringt durch die äusseren Membranen, welche sie ungefärbt lässt, und reagirt alsbald auf die von den Membranen umschlossene Stärke.

Die Umwandlung der Stärke des Pollens in Dextrin und Zucker lässt vermuthen, dass im Innern des Pollenkorns ein activer Körper, ein Ferment enthalten ist, welches ähnlich wie das Diastas auf die Stärke wirkt.

Ausserdem ist das Vorhandensein einer löslichen, stickstoffhaltigen Substanz in dem Pollen unzweifelhaft; wir haben sie im wässrigen Auszug nachgewiesen, und ausserdem gefunden, dass beim Verdunsten immer eine dem Albumin oder mehr noch dem Caseïn ähnliche Substanz coagulirt. Diese Körper können offenbar die Zersetzung der Stärke herbeiführen.

Alkohol und Aether üben auf den noch unversehrten Pollen keinen Einfluss, wohl aber reagiren sie auf denselben, wenn er einige Stunden gerieben worden ist.

Während dieser mechanischen Operation färbt sich der Pollen gelb, nimmt ein fettiges Ansehen an und bringt dann wie ein ölhaltiges Samenkorn auf Papier Fettflecken hervor. Alkohol, oder noch besser Aether, entzieht dem so geriebenen Pollen eine beträchtliche Menge Oel, welches durch Verdunsten des Aethers leicht gewonnen werden kann.

Das Oel des Pollens besitzt alle Eigenschaften eines fetten Oels; es wird leicht verseift und unterscheidet sich dadurch von dem äussern fetten Körper des Pollens; seine Farbe ist schwach gelblich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Oel	0,338
Kohlensäure	0,934
Wasser	0,392

Dem entsprechen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	75,36
Wasserstoff	12,90
Sauerstoff	11,74
	100,00

Seine Zusammensetzung stimmt also mit der der eigentlich so genannten fetten Oele, die man aus öligem Samen gewinnt, überein.

Wird der Pollen durch kochendes Wasser, Alkohol und Aether erschöpft, so bleibt ein bedeutender Rückstand, der offenbar aus äusseren Membranen des Pollens und vielleicht aus einem Theil der Fovilla besteht, welche der Einwirkung der Lösungsmittel widerstand. Die Analyse dieses Rückstandes gab folgende Zahlen:

1,063 Grm. gaben 2,35 p. C. Asche, welche alkalisch reagirte und aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk bestand.

Substanz (nach Abzug der Asche)	0,370
Wasser	0,246
Kohlensäure	0,709

0,696 Grm. Substanz gaben bei 0° und 760 Mm. Druck 0,0754 Grm. Stickstoff. Hieraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	52,25
Wasserstoff	7,38
Stickstoff	10.83
Sauerstoff	29,54
	100,00

Der noch so bedeutende Stickstoffgehalt dieses Rückstandes liess uns vermuthen, dass er eine eiweissartige Substanz enthalte. Er wurde daher wiederholt mit concentrirter Kalilauge behandelt, welche in der That eine in Alkalien lösliche, durch Säuren fällbare, stickstoffhaltige Substanz auszog.

Der Rückstand, welcher bei Behandlung mit Alkali blieb, wurde aufs Neue durch die Lösungsmittel gereinigt und analysirt.

0,466 Grm. Substanz gaben 1,71 p. C. Asche.

Substanz (nach Abzug der Asche)	0,288
Wasser	0,196
Kohlensäure	0,592

0,359 Grm. Substanz gaben bei 0° und 760 Mm. Druck 0,022 Grm. Stickstoff.

Dem entsprechen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	56,05
Wasserstoff	7,55
Stickstoff	6,12
Sauerstoff	30,28
	100,00

Dieser Rückstand, der unter dem Mikroskop das Ansehen der äusseren Membran besitzt, enthält demnach noch immer ziemlich viel Stickstoff und scheint von der Holzfaser verschieden zu sein.

Die Reagentien scheinen ebenfalls zu beweisen, dass die äussern Membranen des Pollens nicht aus Cellulose bestehen; sie widerstehen der Einwirkung selbst concentrirter Schwefelsäure, welche sie schwarz färbt, ohne sie jedoch zu lösen; sie sind ausgezeichnet durch ihre grosse Beständigkeit.

Wir wollten noch die Zusammensetzung der in Alkalien löslichen, durch Säuren fällbaren, stickstoffhaltigen Substanz bestimmen.

In Folgendem geben wir die Resultate der Analyse einer Substanz, welche durch Kali verändert worden sein musste.

Substanz	0,305
Kohlensäure	0,560
Wasser	0,200

0,308 Grm. Substanz gaben bei 0° und 760 Mm. Druck 0,0384 Grm. Stickstoff.

Hieraus berechnet sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	50,06
Wasserstoff	7,28
Stickstoff	12,46
Sauerstoff	30,20
	100,00

Wir können diese Substanz nicht für rein halten, doch sieht man, dass sie sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung den eiweissartigen Stoffen nähert.

Es schien uns interessant, zu untersuchen, ob der Pollen anderer Pflanzen dieselbe Zusammensetzung besitzt, als der der Lilie. Wir haben daher den Pollen zweier Fichtenarten (*Pinus mughus* und *Pinus austriaca*) und zweier Rohrkolben (*Typha latifolia* und *Typha angustifolia*) analysirt. Unsere Untersuchungen über dieselben sind noch nicht beendigt, doch scheint uns aus den bereits gemachten Beobchtungen hervorzugehen, dass der Blumenstaub dieser Pflanzen, welcher der Form nach von dem der Lilie sehr verschieden ist, dieselbe Zusammensetzung besitzt. Wir haben auf die angegebene Weise Oel, Stärke, Dextrin, Glucose, Albumin, eine stickstoffhaltige, in Kali lösliche Substanz und Membranen, welche die Eigenschaften der an der Oberfläche des Pollens der Lilie befindlichen Membran besassen, ausgezogen. Wir glauben also, dass die näheren Bestandtheile, welche wir im Pollen der Lilie fanden, auch in den anderen Pflanzen enthalten sind.

So haben wir denn nachgewiesen, dass eine merkwürdige Analogie zwischen der Zusammensetzung des Pollens und der der öligen Samen besteht. In der That findet man in beiden mehr oder weniger stickstoffhaltige Membranen, Stärke, eine Art Diastas, eine grosse Menge fettes Oel und eiweissartige Substanzen.

Es ist interessant, die Dehiscenz und die Entwickelung des Pollenschlauchs, welche bis zu einem gewissen Punkte mit einem Keimungsphänomen verglichen werden kann, an einem Körper zu beobachten, welcher dieselbe Zusammensetzung als ein Samenkorn besitzt.

LXXIV.

Ueber den Schmelzpunkt und die Umwandlungen des Schwefels.

Von

B. C. Brodie.

(*Proceedings of the Royal Society Vol. VII.* No. 2. p. 24. März 1854.)

In den Lehrbüchern der Chemie giebt es verschiedene Angaben über den Schmelzpunkt des Schwefels. Die Zahlen in Gmelin's Lehrbuch wechseln von 104,5° bis 112,2° C.; aber von fünf Beobachtungen stimmen nicht zwei über diese anscheinend so einfache Thatsache überein. Offenbar ist es irgend eine Sonderbarkeit in Bezug auf diesen Schmelzpunkt, welcher die Ursache dieser abweichenden Resultate ist. Bei einigen Versuchen über allotropische Substanzen hatte ich Gelegenheit, diese Frage genauer zu erforschen, als es bisher geschehen ist, und habe dabei die Ursache dieser Abweichungen entdeckt.

Der Schmelzpunkt des Schwefels wechselt je nach seinem allotropischen Zustande. Dieser ändert sich leicht durch Hitze und stets ohne besondere Vorsichtsmassregeln durch Schmelzen. Daher ist die Temperatur, bei welcher der Schwefel schmilzt, verschieden von der, bei welcher er wieder erstarrt, oder bei welcher er, nachdem er geschmolzen war, wieder schmelzen wird.

Der Schmelzpunkt des oktaëdrischen Schwefels, wenn aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, ist 114,5° C. Aber diese Thatsache mag leicht übersehen worden sein wegen der Leichtigkeit, mit welcher dieser Schwefel, selbst wenn er unter seinem Schmelzpunkt erhitzt wird, in den Schwefel des schiefen rhombischen Systems übergeht. Wenn dieser Schwefel fein gepulvert auch nur sehr kurze Zeit zwischen 100° und 114,5° erhitzt wird, so findet jene Umänderung unvermeidlich statt; die Umwandlung grosser Krystalle erfordert längere Zeit.

An einem gewissen Punkt wird der Krystall undurchsichtig und bricht im Moment der Umänderung oft in Stücken. Ist in solch einem Krystall die Umwandlung entweder ganz oder theilweise vor sich gegangen, so ist sein Schmelzpunkt über 114,5°. Diesen Schmelzpunkt besitzen die aus Alkohol erhaltenen kleinen Schwefelkrystalle, welche deshalb zum octaëdrischen System gehören, obwohl ihre Winkel nicht messbar sind. Die Schwefelkrystalle aus Benzin schmelzen ebenfalls bei 114,5°. Die Krystalle aus Alkohol sind sehr klein, wandeln sich folglich so leicht um, dass sie Abweichungen darbieten, welche in mir den Zweifel erweckten, ob nicht Schwefel von beiden Formen unter ihnen vorhanden sei. Um dieses zu entscheiden, theilte ich eine bestimmte Anzahl ausgewählter Krystalle, und bestimmte den Schmelzpunkt der beiden Hälften desselben Krystalles. In mehreren Fällen entsprachen sich diese Schmelzpunkte nicht, was der Fall gewesen sein würde, wenn die Abweichungen von der verschiedenen Natur der Krystalle herrührten. Bei 114,5° geschmolzener Schwefel, dessen Temperatur nicht über 115° gestiegen ist, bleibt beim Erstarren eine Zeit lang vollkommen durchsichtig. Ueber diesen Punkt erhitzt wird er beim Erkalten mehr oder weniger undurchsichtig. Schwefel, welcher durch Erhitzen zwischen 100 und 114,5° umgewandelt ist, bekommt den beständigen Schmelzpunkt von 120° C., welcher der des schiefen prismatischen Schwefels ist. Wird so umgewandelter Schwefel so wenig als möglich über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so findet kein merklicher Unterschied zwischen dem Schmelzpunkt und dem Erstarrungspunkt statt. Um den beständigen Schmelzpunkt von 120° zu erreichen, muss die Umwandlung vollständig vor sich gegangen sein. War dieses nicht der Fall, so schmilzt der Schwefel bei irgend einem Grad zwischen 114,5° und 120°. Ist aber die Temperatur des geschmolzenen Schwefels über 120° gesteigert, so hat sich der Erstarrungspunkt geändert und kann selbst unter 114,5° liegen*). In diesem Falle ist

*) Dieses ist von Person beobachtet, welcher angiebt, dass der Schmelzpunkt des über 150° erhitzten Schwefels sich auf 112° oder

der Erstarrungspunkt nicht bestimmt, sondern hängt ab von der Temperatur, bis zu welcher der Schwefel erwärmt war und von der Art und Weise, wie er erkaltete. In meinen Versuchen wechselte er zwischen 118° und 111°. Der so erstarrte Schwefel beginnt ungefähr bei der Temperatur seiner Erstarrung zu schmelzen. Die Ursache dieser Abweichung springt in die Augen. Der über 120° erhitzte Schwefel besteht nämlich schon zum Theil aus zähem Schwefel und der Schmelzpunkt wechselt also je nach dem Gemisch beider Modificationen, so dass die Gegenwart des zähen Schwefels den Erstarrungspunkt erniedrigt. Inzwischen giebt es eine Grenze, jenseits welcher der Schmelzpunkt durch diese Beimischung nicht afficirt wird. Ich machte den Versuch, bis zu seinem Siedepunkt erhitzten Schwefel in Wasser von verschiedenen Temperaturen auszugiessen und den Schmelzpunkt des wieder erhärteten Schwefels zu bestimmen, Fünf verschiedene Proben, von denen jede bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff eine verschiedene Menge unlöslichen Schwefels gab, hatten den Schmelzpunkt von 112°. Dieser Schwefel wird vor dem Schmelzen durchsichtig und geht wieder in die zähe Modification über.

Der in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel hat einen Schmelzpunkt beträchtlich über 112°, den ich aber mit Genauigkeit zu bestimmen nicht im Stande war. In ein Wasserbad von 100° hatte ich Röhren gestellt, welche Stücke der drei bestimmten Varietäten des Schwefels enthielten. Nach kurzer Zeit fand ich den unlöslichen Schwefel, für den ich einen so hohen Schmelzpunkt angegeben habe, deutlich geschmolzen. Der octaëdrische Schwefel war undurchsichtig geworden und an den Ecken abgerundet; der andere war anscheinend unverändert. Fernere Untersuchungen überzeugten mich, dass die Ursache für das Schmelzen des unlöslichen Schwefels in dem Uebergang desselben in eine andere Modification lag, und dass

---

110° erniedrigt. Er sagt, dass, wenn sorgfältig erhitzt wird, das Thermometer während der Krystallisation beständig auf 115° steht. Dieses habe ich nicht richtig gefunden.

dieser Uebergang von einer zum Schmelzen des Schwefels hinreichenden Wärmeentwicklung begleitet war. Der so umgewandelte unlösliche Schwefel bleibt durchsichtig und ist vollkommen in Schwefelkohlenstoff löslich.

In chemischen Lehrbüchern schreibt man das Mattwerden des geschmolzenen Schwefels beim Erstarren der Umwandlung desselben aus schiefem prismatischen in octaëdrischen Schwefel zu. Derselben Ursache misst man auch die Wärmeentwicklung bei, welche im festen Schwefel unmittelbar nach dem Erkalten beobachtet ist. Dafür aber sind nicht hinreichende Gründe vorhanden, und einige meiner Beobachtungen sprechen entschieden dagegen; denn:

1) die Veränderung tritt ein nach der entgegengesetzten Seite hin, so dass aus octaëdrischem prismatischer Schwefel wird, selbst bei Temperaturen, wobei der Schwefel matt wird,

2) der Schmelzpunkt des matten Schwefels fällt zu nahe mit seinem Erstarrungspunkt zusammen, als dass man muthmassen könnte, jene Veränderung habe Platz gegriffen. Zieht man geschmolzenen und matt gewordenen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff aus, so findet man beständig Spuren unlöslichen Schwefels dabei, selbst wenn man mit grösster Vorsicht Temperaturerhöhung vermieden hat. Diese Undurchsichtigkeit scheint mir auf Rechnung der Erhärtung des zähen Schwefels zu kommen und der daraus folgenden Ablagerung von undurchsichtigem in den Poren des Krystalls. Die Ursache der Wärmeentwicklung aber vermuthe ich in Folgendem: Bekanntlich wird das Mattwerden verzögert, wenn Schwefel in kaltes Wasser gegossen wird; derselbe ist dann zuerst zähe und durchsichtig, und wird er nach einiger Zeit fest und undurchsichtig. Nach der gewöhnlichen Ansicht ist der so entstandene harte Schwefel die feste Gestalt des zähen, in demselben Sinne, wie Eis festes Wasser ist. Mir scheint es aber wahrscheinlicher, dass die Umänderung, welche beim Erstarren eintritt, eine allotropische Umwandlung des zähen Schwefels in unlöslichen und eine der andern Modificationen ist. Wenn Schwefel allmählich erkaltet, so tritt

diese Veränderung schnell ein und ist wie andere ähnliche Umwandlungen von merklicher Wärmeentwicklung begleitet. Wird aber der Schwefel gehärtet, so tritt die Veränderung sehr langsam ein, und man bemerkt die Wärmeentwicklung nicht. Diese Ansicht wird durch eine Thatsache bestätigt, welche ich entdeckt, dass nämlich der zähe Schwefel eine andere feste Form besitzt. Ich habe gefunden, dass, wenn bei hoher Temperatur geschmolzener Schwefel plötzlich einer intensiven Kälte — in fester Kohlensäure und Aether — ausgesetzt wird, er nicht zähe sondern hart und völlig durchsichtig wird. Steigert sich nachher die Temperatur bis zur gewöhnlichen der Luft, so wird der Schwefel weich und elastisch. Dieses scheint daher wahrscheinlich die wahre feste Gestalt des zähen Schwefels zu sein.

LXXV.

Neue Untersuchungen über die Metalle, welche das Platin begleiten.

Von

E. Fremy.

(Compt. rend. XXXVIII, p 1008.)

Die Untersuchungen über die Säuren der Metalle und über die Hydrate ihrer Oxyde, welche ich vor einigen Jahren veröffentlicht habe, bilden einen Theil einer ausführlichen Arbeit, in welcher alle Sauerstoffverbindungen der Metalle nach und nach revidirt werden sollen, um die Lücken, welche sich in der Kenntniss derselben noch finden, auszufüllen.

Schon lange hatte ich die Absicht, von diesem Gesichtspunkte aus die verschiedenen Oxyde der Metalle welche das Platin in seinen Erzen begleiten, zu untersuchen. Allein die Seltenheit des Materials gestattete mir bis jetzt nicht, die begonnene Arbeit zu vollenden.

Die Platinfabrikanten Démoutis und Chapuis hatten jedoch die Güte, alle Produkte, die mir bei meinen Untersuchungen dienlich sein könnten, zu meiner Disposition zu stellen.

Frühere Untersuchungen hatten mir gezeigt, dass die Rückstände des Platinerzes eine schwankende Zusammensetzung besitzen, und bei einer weiteren Behandlung ungleiche Produkte geben. Ausserdem ist bekannt, dass die Begleiter des Platins schwer zu isoliren sind, und dass die Eigenschaften ihrer Lösungen nicht constant sind. So hat Claus in den letzten Jahren nachgewiesen, dass die Iridiumsalze immer Ruthenium enthalten, und ich selbst habe gefunden, dass die Eigenschaften der Rhodiumsalze oft von denen, welche Berzelius angiebt, abweichen.

Ich glaubte daher vor Allem die verschiedenen Rückstände der Platinerze genau analysiren, und eine Methode ausfindig machen zu müssen, durch welche die verschiedenen, dem Platin beigemengten Metalle leicht getrennt werden könnten. Ich denke das vollständig erreicht zu haben.

Aus meinen Analysen geht hervor, dass die Platinrückstände hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in drei Classen zerfallen.

1) Der *pulverförmige* Rückstand ist ein Gemenge von Iridium und Rhodium; man gewinnt ihn aus den mit Eisen gefällten, sauren Lösungen, und er enthält nur geringe Mengen Osmium. Die Metalle, welche diesen Rückstand bilden, haben sich in Königswasser mittelst des Platinchlorids aufgelöst.

2) Der allbekannte Rückstand in *Flittern*, welchen man fälschlich Iridium-Osmium nennt, ist eine Verbindung von Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium; das Rhodium ist in diesen Flittern nur in geringer Menge vorhanden.

3) Der dritte Rückstand, welchen ich den *körnigen* nennen will, besteht wesentlich aus Rhodium, Osmium und Iridium.

Zur Gewinnung des Rhodiums eigneten sich die pulvrigen und die körnigen Rückstände; zur Darstellung des Iridiums können alle drei dienen. Das Ruthenium

kann man nur aus dem in Flittern leicht erhalten, und das Osmium lässt sich vorzüglich aus dem körnigen und aus dem in Flittern abscheiden.

Die Methode, nach der ich die Rückstände des Platinerzes behandle, ist von derjenigen, welche ich früher beschrieben habe, völlig verschieden; sie beruht theils auf der grossen Beständigkeit des Rutheniumoxyds, theils auf der merkwürdigen Aehnlichkeit des Osmiums mit dem Arsenik. Ich gebe in Folgendem das Verfahren an, dessen ich mich z. B. bei Behandlung des Rückstandes in Flittern bediene.

Das Rutheniumoxyd verträgt die Rothglühhitze, ohne sich zu zersetzen, und das Osmium erleidet unter der Einwirkung des Sauerstoffs eine vollständige Röstung, indem es wie Schwefel und Arsenik eine flüchtige Säure bildet. Ich glaubte daher, dass die Rückstände von Platinerz, einem Röstprocesse unterworfen, dieselbe Zersetzung erleiden müssten, wie die metallischen Schwefel- und Arsenikverbindungen. Der Versuch bestätigte meine Erwartung vollständig und gab ein sehr interessantes Resultat; denn durch die Röstung des Rückstandes erhielt ich nicht nur eine grosse Menge sehr reiner Osmiumsäure, sondern auch sehr deutliche Krystalle von Rutheniumoxyd, welche bisher noch nicht beobachtet worden sind.

Ohne mich durch eine genaue Angabe der Massregeln, die ich zur Regulirung des Röstprocesses anwenden musste, aufzuhalten, will ich den Apparat beschreiben, welcher lange Zeit in meinem Laboratorium angewendet wurde, und dessen man sich gegenwärtig auf meine Veranlassung in der Werkstätte von Démoutis und Chapuis bedient. Mittelst desselben werden wir uns bis jetzt noch wenig bekannte Produkte darstellen können, die mancher interessanten Anwendung fähig sind.

Ich glaubte lange Zeit, dass sich die Röstung des Rückstandes nur im Sauerstoffstrome ausführen lasse, allein gegenwärtig nehme ich sie mit atmosphärischer Luft vor. Dieselbe befreie ich von den organischen Substanzen, indem ich sie durch eine Röhre leite, welche mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Der Rückstand von

Platin wird bis zum Rothglühen erhitzt und in eine Porzellan- oder besser in eine Platinröhre gebracht. Die Luft wird mittelst eines gewöhnlichen Aspirators durch Ausfliessen von Wasser in den Apparat gesogen. Die Röhre ist mit einer Reihe von Glasballons in Verbindung gesetzt, in welchen sich die Osmiumsäure condensirt; ausserdem enthält sie in dem Theile, welcher aus dem Ofen hervorragt, und welcher mit den Ballons in Verbindung gesetzt ist, einige Porzellanstücken, welche sich während der Operation mit schönen Krystallen von Rutheniumoxyd überziehen; dasselbe ist zwar nicht flüchtig, wird aber von den Dämpfen der Osmiumsäure mit fortgerissen. Die atmosphärische Luft, welche die Ballons durchstrichen hat, und mit Dämpfen von Osmiumsäure gesättigt ist, wird durch Kalilösung geleitet und tritt dann in den Aspirator. Das so gebildete osmiumsaure Kali wird mit einigen Tropfen Alkohol behandelt und in Kaliumosmit verwandelt, welches krystallisirt und in mit Alkohol versetztem Wasser unlöslich ist.

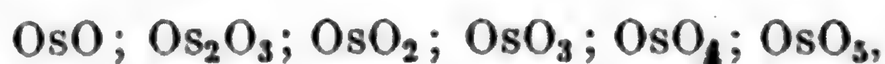
Die Röstung bietet weiter keine Schwierigkeit und liefert folgende Produkte: 1) sehr reine Osmiumsäure, deren Menge oft über 40 p. C. vom angewendeten Platinrückstand beträgt; 2) Kaliumosmit, aus welchem sich das metallische Osmium und die Derivate desselben nach einer früher von mir beschriebenen Methode leicht darstellen lassen; 3) krystallisirtes Rutheniumoxyd; 4) eine Legirung von Iridium und Rhodium, welche in der Röhre zurückbleibt.

Die eben beschriebene Operation ist nicht allein wegen der Darstellung der Osmiumsäure und des Rutheniumoxyds, welche bisher nur schwierig erhalten werden konnten, von Wichtigkeit, sondern sie zeigt auch, dass sich das Osmium in allen seinen Eigenschaften von den übrigen Metallen, welche das Platin begleiten, entfernt, und dass es in den Platinerzen dieselbe Rolle spielt, wie das Arsenik in den metallischen Arsenikverbindungen.

Man kann nun voraussehen, dass sich das Osmium mit Wasserstoff verbinden wird, und dass es, ähnlich dem Arsenik und dem Phosphor, in organische Moleküle ein-

treten und Verbindungen, die den neu entdeckten analog sind, eingehen kann.

Ich habe von diesem Gesichtspunkte aus einige Untersuchungen vorgenommen, deren Resultate ich später mittheilen werde; gegenwärtig begnüge ich mich, die Existenz einer Säure anzuzeigen, welche mehr Sauerstoff als die Osmiumsäure enthält, und welche sich bildete, als ich osmiumsaure Salze der Einwirkung des Sauerstoffs und oxydirender Verbindungen unterwarf. Wenn dieser Säure, wie mir einige Analysen zu beweisen scheinen, die Formel OsO_5 zukommt, so wäre die Reihe der Oxyde des Osmiums:



$$OsO;\ Os_2O_3;\ OsO_2;\ OsO_3;\ OsO_4;\ OsO_5,$$

sie würde also mit denen des Stickstoffs, Phosphors und Arseniks unverkennbare Analogie besitzen.

Die neue Säure ist wenig beständig und bildet mit Kali und Natron dunkelbraune Salze, welche in alkoholischen Flüssigkeiten krystallisiren können.

Ich gab oben an, dass bei der Röstung des Rückstandes eine Legirung von Iridium und Rhodium zurückbliebe; dieselbe ist oft mit Rutheniumoxyd gemengt, welches durch die Dämpfe der Osmiumsäure nicht mit fortgerissen wurde, und enthält noch Spuren von Osmium.

Ich entferne zunächst das Rutheniumoxyd, indem ich den Rückstand mit geschmolzenem Kali erhitze; dadurch wird das Metalloxyd aufgelöst. Darauf trenne ich das Iridium von dem Rhodium nach folgender Methode, welche von der von Wöhler angegebenen wenig abweicht.

Ich erhitze die Legirung mit 4 Theilen Salpeter; die Masse wird in kochendem Wasser gelöst, aus welchem sich beim Erkalten oft schöne, oktaëdrische Krystalle von osmigsaurem Kali (Osmite) in grosser Menge ausscheiden. Der Rückstand wird mit Königswasser behandelt, wodurch das Iridium in Chlorür verwandelt wird; dieses verbindet sich sofort mit dem Chlorkalium und bildet ein Doppelsalz, das sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten krystallisirt. Der unlösliche Rückstand wird mit Kochsalz gemischt, und in der Rothglühhitze mit einem Strom trocknen Chlorgases behandelt. Es bildet sich ein

Doppelsalz von Chlornatrium und Chlorrhodium, welches in Wasser löslich ist und sich aus seinen Lösungen in violetten, oktaëdrischen Krystallen ausscheidet, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen.

Die so einfache Darstellung der Salze des Rhodiums wird gestatten, die Untersuchungen dieses Metalls zu vervollständigen. Dasselbe zeichnet sich aus durch seine Unlöslichkeit in Königswasser, durch seinen silberähnlichen Glanz, durch die Schönheit seiner krystallisirenden Verbindungen und besonders durch seine Aehnlichkeit mit Platin und Iridium.

Die Rhodiumsalze geben bei der Behandlung mit Ammoniak Doppelsalze, in denen die quaternäre Base die Elemente von Ammoniak und Rhodiumoxyd enthält; sie krystallisiren leicht und entsprechen den unter gleichen Umständen sich bildenden Platin-, Palladium- und Iridiumsalzen.

Alle diese neuen Thatsachen werde ich in einer zweiten Mittheilung näher erörtern. Der Zweck dieser Notiz war einzig, eine Methode anzugeben, nach der man die seltenen Metalle, welche sich in den Rückständen der Platinerze befinden, mit Leichtigkeit gewinnen kann.

LXXVI.

Neue Fundstätte von Meteoreisen.

Von

Ch. U. Shepard.

(Sillim. Amer. Journ. 2. Ser. Vol. XVII, p. 325.)

1. *Tazewell*, Grafschaft Clairborne, Tennessee.

Dieser Meteorit wurde nach Prof. J. B. Mitchell's Angaben im April 1853, ungefähr 10 Meilen westlich von Tazewell, Grfsch. Clairborne in Tennessee entdeckt. Er wog ungefähr 60 Pfund, hatte sehr unregelmässiges Aus-

sehen und silberweissen Glanz. Das Stück, welches der Verf. erhielt, hatte die Gestalt einer dreiseitigen Pyramide mit abgestumpften Ecken, und zeigte Spaltungsrichtungen. Die äussere Fläche hatte nur einen sehr dünnen bräunlich-schwarzen erdigen Ueberzug. Das Eisen ist sehr krystallinisch, äusserst zäh und hält auf frischer Fläche seinen Glanz sehr lange an der Luft. Spec. Gew. = 7,30. Die Widmannstädt'schen Figuren liessen sich sehr schön daran hervorbringen.

Der Meteorit löste sich sehr träge in Salzsäure unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff und zwar nur theilweis. Von 26,5 Grm. blieben 1,16 Grm. zurück in der Gestalt von eisengrauen glänzenden Schuppen, die sehr magnetisch waren und leicht in heisser Salpetersäure sich lösten bis auf einen kleinen, metallischen Rückstand, der nur in Königswasser löslich war. Letzterer war höchst wahrscheinlich *Partschit*, die krystallinischen Schuppen bestanden ohne Zweifel aus *Schreibersit*.

Von den Bestandtheilen des Meteoreisens wurde nur Nickel (mit Ausschluss des im Schreibersit und Partschit enthaltenen) quantitativ bestimmt und es ergaben sich davon 12,10 — 13,05 p. C. Sonst enthielt dasselbe ausser Eisen noch Kupfer und Chrom.

2. *Haywood*, Grfsch., Nord-Carolina.

Dieses Eisen erhielt der Verf. von T. L. Clingman mit der Bemerkung, dass es an einem nicht näher bezeichneten Ort der Grfsch. Haywood gefunden sei.

In dem sehr krystallinischen Stück, welches an einer Seite polirt war, finden sich unregelmässige Adern eines schwarzen Minerals, welches von Säuren nicht angegriffen wurde und alle Eigenschaften des Magnetit besass. Es besass den äussern Charakter des Braunauer Meteoreisens, nur hatte es feine vertiefte Linien oder Gruben, die meist unter rechtem Winkel auf einander stiessen. Spec. Gew. 7,419. Es löst sich in Salzsäure ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff und enthält ausser Eisen Nickel, Chrom und Phosphor.

3. Grfsch. *Union* in Georgia.

Es wurde von Herrn Freeman in Grfsch. Union gefunden und wog ungefähr 15 Pfund. Das Stück, welches der Verf. erhielt und $1^{1}/_{16}$ Pfund wog, ist an drei Seiten mit blättrigem Eisenoxydhydrat überzogen, während die beiden andern Seiten anscheinend frischen Bruch, aber keinen metallischen Glanz zeigten, sondern das Aussehen grobkörnigen Granats (Colophonits) oder Coccoliths (Pyroxens) hatten. Es ist von cylindrischen oder nadelförmigen Massen Eisenkies durchsetzt.

Polirt hat es fast silberweissen Glanz und giebt mit Säuren keine Widmannstädt'schen Figuren, sondern eine Reihe gewebeähnlicher Maschen oder eine bunte, landkartenähnliche Zeichnung. Spec. Gew, = 7,07. Ein von Eisenkies möglichst freies Stück enthielt 3,32 p. C. Nickel, Spuren von Phosphor, Kobalt, Magnesium und Calcium und war reich an Chrom.

4. *Meteoreisen (?) von Long creek*, Grfsch. Jefferson in Tennessee.

Die erhaltene Masse wurde von Richter J. Peck in Oakland (Ost-Tennessee) an den Verf. geschickt und wog $2^{1}/_{2}$ Pfund. Sie hatte ein oval plattes Aeussere und sah aus, als wenn sie einerseits von einer grössern Masse abgebrochen, andererseits schon erhitzt und gehämmert sei. Es ist meist gleichförmig mit einer $^{1}/_{20}$ Zoll dicken Lage von Eisenglanz überzogen, der oft $^{1}/_{2}$ Zoll weit in die Masse eindringt. Zeigt körniges Aeussere wie gewisse schwarze Chlorite oder Graphite, ist sehr brüchig und hat auf dem Bruch keinen metallischen Glanz. Hie und da finden sich in der Masse metallische Kugeln mit plattem Aeussern, die sich aber von der übrigen Masse nicht unterscheiden.

Spec. Gew. = 7,43. Polirt dunkel eisengrau, unvollkommen metallisch-glänzend. Säuren enthüllen keine krystallinische Textur. Löst sich leicht in Salzsäure mit Spuren von Schwefelwasserstoffentwicklung. Dabei scheidet sich

ein graphitähnliches Mineral aus, welches Titan und Silicium enthielt und ein spec. Gew. von 3,30 hatte.

Die salzsaure Lösung gab mit Schwefelwasserstoff einen gelbbraunen Niederschlag, welcher mit concentrirter Salpetersäure ein weisses unlösliches Pulver und eine Lösung lieferte, in welcher Molybdän sich fand.

Das Eisen mit Ausschluss des Ueberzugs von Eisenglanz bestand aus:

Eisen	95,575
Kohle	3,30
Chrom Zinn Molybdän	1,125
Silicium Titan Phosphor Schwefel	Spuren
	100

LXXVII.
Meteoreisen aus der Grafschaft Putnam, Georgia.

J. E. Willet theilt über dieses im Staat Georgia zuerst gefundene Eisen Folgendes mit (Sillim. J. 2. Ser. XVII, p. 331).

Es lag in einem bebauten Feld und wurde für das schwarze Gestein der dortigen Gegend gehalten, bis es Herr Cogburn, der Besitzer des Feldes, zur Schmiede bringen liess. Es zeigte sich aber so unbearbeitbar, dass er es wieder bei Seite warf, bis es von Willet erbeten wurde.

Das Stück besteht aus einer dreiseitigen Pyramide mit unregelmässigen Flächen, ist überkleidet mit Magneteisenstein (vom Glühen) und zeigt an abgerissenen Ecken die krystallinische Structur, welche noch deutlicher an polirten Stellen in den Widmannstädt'schen Figuren hervor-

tritt, wenn man Salpetersäure einwirken lässt. Die polirte Fläche ist einförmig, ohne Merkmale, ausser wenigen Flecken.

Salzsäure entwickelt mit dem erhitzten Eisen schnell Wasserstoffgas, neutrales schwefelsaures Kupferoxyd wird nicht durch das Metall gefällt, aber angesäuertes. Schwefelsäure wirkt nicht auf die Fläche ein.

Prof. Shepard fügt folgende Notizen nebst Analyse zu den obigen Mittheilungen:

Das Meteoreisen von Putnam hat die grösste Aehnlichkeit mit dem von Texas, zeigt dieselben Gestalten (Dreiecke und schiefwinklige Parallelogramms). Es spaltet sich zufolge einer bemerkenswerthen Zerklüftung in tetraëdrische und rhomboëdrische Bruchstücke, hat ein spec. Gew. von 7,6 und besteht in 100 Th. aus:

Eisen	89,52
Nickel m. Spuren v. Kobalt	8,82
Zinn, Phosphor, Schwefel, Magnesium und Calcium	1,66
	100

LXXVIII.

Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Fette und der fetten Säuren.

Von

Heintz.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Herr H. Rose berichtete in der Sitzung der Berliner Akademie vom 4. Mai v. J. über eine Arbeit des Herrn Heintz, diesen Gegenstand betreffend, Folgendes:

In einer Reihe früherer Untersuchungen hat derselbe nachgewiesen, dass zwar die Folgerung aus den Arbeiten von Chevreul, dass durch Verseifung der Fette mit Hülfe kaustischer Alkalien auf der einen Seite fette Säuren,

auf der anderen Glycerin oder andere indifferente Stoffe entstehen, vollständig unbestreitbar ist, dass aber die Natur der fetten Säuren, welche dabei entstehen, nicht richtig erkannt war. Es folgt aus derselben, dass darin neben Oelsäure die Säuren der Essigsäurereihe, die durch die Formel $C_nH_nO_4$ ausdrückbar sind, vorkommen, wie man dies allerdings auch früher angenommen hatte, dass aber von diesen Säuren diejenigen, bei denen *n* eine nicht durch 4 theilbare Zahl ist, in den Verseifungsprodukten der Fette fehlen. Namentlich ist dadurch die Nichtexistenz der Margarinsäure ($C_{34}H_{34}O_4$) als chemisch reine Substanz erwiesen worden.

In seiner neuesten Arbeit zeigt Herr Heintz, dass auch der Wallrath keine anderen fetten Säuren bei seiner Verseifung liefert, als solche, die durch die allgemeine Formel $C_{4n}H_{4n}O_4$ (n = ganze Zahl) ausgedrückt werden können. Die früher von ihm darin angenommene Cetinsäure ($C_{30}H_{30}O_4$) und Cocinsäure ($C_{26}H_{26}O_4$) sind Gemische gewesen von mindestens zwei der fetten Säuren des Wallraths. Ausser der Stearinsäure ($C_{36}H_{36}O_4$) und Palmitinsäure ($C_{32}H_{32}O_4$), deren Vorkommen in den Wallrathsäuren durch ihn schon früher nachgewiesen worden ist, sind noch zwei andere Säuren daraus im chemisch reinen Zustande gewonnen worden. Diese sind die Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ und die Laurostearinsäure $C_{24}H_{24}O_4$. Das Mittel, durch welches dies gelungen ist, war die Methode der partiellen Fällung, verbunden mit der Methode der Umkrystallisation, über deren speciellere Ausführung schon früher der Akademie Mittheilung gemacht worden ist.

Die Myristinsäure ist bisher im reinen Zustande noch nicht bekannt gewesen, denn Playfair, der ihrer zuerst Erwähnung gethan hat, giebt ihr den Schmelzpunkt 49° C., während sie bei 53,9° C. schmilzt. Nach dem Erstarren gleicht sie der Palmitinsäure vollkommen. Sie erscheint wie diese schuppig krystallinisch. In Alkohol ist sie jedoch leichter löslich, und krystallisirt aus dieser Lösung in perlmutterartig glänzenden Blättern. Die Analyse der Säure selbst, so wie des Silber-, Blei-, Kupferoxyd-, Baryterde- und Magnesiasalzes führen übereinstimmend zu der Formel

$C_{28}H_{27}O_3 + RO$. Die Äthyloxydverbindung (Myristinsäureäther) schmilzt bei 13,5° C., krystallisirt in der Kälte sehr schön und löst sich in heissem Alkohol leicht auf. Sie besteht aus $C_{28}H_{27}O_3 + C_4H_5O$.

Die Laurostearinsäure, die Marsson aus dem Lorbeeröl, Sthamer aus dem Fett der Pichurimbohnen, Görgey aus dem Cocossnusöl dargestellt hat, schmilzt etwas schwerer, als diese Chemiker angeben. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 43,6° C. Sie ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt nur bei niederen Temperaturen aus dieser Lösung theilweise heraus. Sie ist durchscheinend aber doch schuppig krystallinisch und besteht aus $C_{24}H_{23}O_3 + HO$, wie dies sowohl die Analysen der Laurostearinsäure selbst, als auch die des Silber-, Bleioxyd- und Baryterdesalzes darthun.

Schon Gottlieb war darauf aufmerksam geworden, dass die Stearinsäure mit Margarinsäure in gewissen Verhältnissen gemischt einen niedrigeren Schmelzpunkt annehmen kann, als selbst letztere Säure. Da diese nach Hr. Heintz früheren Untersuchungen ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure ist, so muss jene Eigenthümlichkeit auch dem Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure eigen sein, was in der That der Fall ist, da ja die Margarinsäure selbst nichts anderes ist, als ein leichter als die Palmitinsäure schmelzendes Gemisch dieser Säure mit Stearinsäure. Hr. Heintz hat jedoch gefunden, dass je zwei beliebige fette Säuren Gemische bilden können, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als selbst die am leichtesten schmelzbare Säure im reinen Zustande. Derselbe hat Tabellen entworfen, welche die Schmelzpunkte und die Art des Erstarrens, der in einfachen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzten Gemische von je zwei der vier Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure, Laurostearinsäure angeben. Diese Tabellen sind die folgenden:

Ein Gemisch von

Stearinsäure.	Palmitinsäure.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	°C.	
100	0	69,2		schuppig krystallinisch
90	10	67,2	62,5	do. do.
80	20	65,3	60,3	fein nadelig krystallinisch
70	30	62,9	59,3	do. do. do.
60	40	60,3	56,5	unkrystallinisch höckerig
50	50	56,6	55	grossblätterig krystallinisch
40	60	56,3	54,5	do. do.
35	60	55,6	54,3	unkrystallinisch, wellig, glänzend
32,5	67,5	55,2	54	do. do. do.
30	70	55,1	54	do. do. glanzlos
20	80	57,5	53,8	sehr undeutlich nadelig
10	90	60,1	54,5	schön nadelig krystallinisch
0	100	62		schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von

Palmitinsäure.	Myristinsäure.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	°C.	
100	0	62		schuppig krystallinisch
95	5	61,1	58	do. do.
90	10	60,1	55,7	do. do.
80	20	58	53,5	schuppig und fein krystallinisch
70	30	54,9	51,3	äusserst fein nadelig
60	40	51,5	49,5	unkrystallinisch höckerig
50	50	47,8	45,3	grossblätterig krystallinisch
40	60	47	43,7	undeutlich blätterig
35	65	46,5		unkrystallinisch opak
32,5	67,5	46,2	44	do. do.
30	70	46,2	43,7	do. do.
20	80	49,5	41,3	unkrystallinisch
10	90	51,8	45,3	in langen Nadeln
0	100	53,8		schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von

Myristinsäure.	Laurostearins.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	°C.	
100	0	53,8		schuppig krystallinisch
90	10	51,8	47,3	do. do.
80	20	49,6	44,5	fein krystallinisch, doch weder deutl. schuppig, noch deutl. nadelig
70	30	46,7	39	fein krystallinisch, doch weder deutl. schuppig, noch deutl. nadelig
60	40	43	39	unkrystallinisch, einzelne glänzende Stellen werden sichtbar

Myristinsäure.	Laurostearins.	schmilzt bei	erstarrt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	°C.	
50	50	37,4	35,7	grossblätterig krystallinisch
40	60	36,7	33,5	unkrystallinisch, einzelne glänzende Stellen werden sichtbar
30	70	35,1	32,3	unkrystallinisch wellig
20	80	38,5	33	do. do.
10	90	41,3	36	nadelig krystallinisch
0	100	43,6		schuppig krystallinisch

Ein Gemisch von

Stearinsäure.	Myristinsäure.	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	
0	100	53,8	
10	90	51,7	unkrystallinisch, opak
20	80	47,8	undeutlich krystallinisch
30	70	48,2	blätterig do.
40	60	50,4	schön grossblätterig krystallinisch

Ein Gemisch von

Palmitinsäure.	Laurostearinsäure.	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	
0	100	43,6	
10	90	41,5	unkrystallinisch
20	80	37,1	fein krystallinisch, undeutlich
30	70	38,3	kleinblätterig krystallinisch
40	60	40,1	schön grossblätterig krystallinisch

Ein Gemisch von

Stearinsäure.	Laurostearinsäure.	schmilzt bei	Art des Erstarrens.
Th.	Th.	°C.	
0	100	43,6	
10	90	41,5	unkrystallinisch
20	80	38,5	do. warzenförmig
30	70	43,4	auf der Oberfläche bildeten sich glänzende Flächen kleiner Krystalle
40	60	50,8	unkrystallinisch, warzig

Aus diesen Tabellen ergiebt sich:

1) Durch Zusatz irgend einer fetten Säure, selbst einer schwerer schmelzbaren zu einer 4- bis 10-fach grösseren Menge einer anderen wird der Schmelzpunkt der letzteren herabgedrückt.

2) Diejenige Mischung zweier sich um C_4H_4 unterscheidender Säuren, welche den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, besteht ungefähr aus 3 Theilen der kohlenstoffreicheren und 7 Theilen der kohlenstoffärmeren Säure.

3) Diejenige Mischung zweier sich um C_8H_8 unterscheidender Säuren, welche den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, besteht aus ungefähr 25 Theilen der kohlenstoffreicheren und 75 Theilen der kohlenstoffärmeren Säure.

4) Diejenige Mischung zweier sich um $C_{12}H_{12}$ unterscheidender Säuren, welche den möglichst niedrigen Schmelzpunkt besitzt, besteht aus etwa 20 Theilen der kohlenstoffreicheren und 80 Theilen der kohlenstoffärmeren Säure.

5) Je grösser also die Kohlenstoffdifferenz zweier Säuren ist, ein um so geringerer Gehalt der Mischung derselben an der kohlenstoffreichen Säure giebt ihr den möglichst niedrigen Schmelzpunkt.

6) Je grösser der Kohlenstoffgehalt zweier sich um C_4H_4 unterscheidender Säuren ist, um so geringer ist die Differenz des Schmelzpunktes der leichter schmelzbaren (oder auch der schwerer schmelzbaren) Säure im reinen Zustande und des niedrigsten Gewichts beider Säuren.

7) Mischt man zu 9 Theilen der Säure $C_{4n}H_{4n}O_4$ einen Theil der Säure $C_{4(n+1)}H_{4(n+1)}O_5$, und zu eben so viel jener ebenfalls einen Theil der Säure $C_{4(n-1)}H_{(n-1)}O_4$, so bekommt man zwei Mischungen, die denselben Schmelzpunkt besitzen. Nahezu dasselbe gilt für die Mischungen von 8 und 7 Th. $C_{4n}H_{4n}O_4$ und 2 und 3 Theilen $C_{4(n+1)}H_{4(n+1)}O_4$ oder $C_{4(n-1)}H_{4(n-1)}O_4$.

8) Eine Mischung von etwas mehr als drei Theilen der Säure $C_{4n}H_{4n}O_4$ mit etwas weniger als sieben Theilen der

Säure $C_{4(n+1)}H_{4(n+1)}O_4$ besitzt denselben Schmelzpunkt als die Säure $C_{4n}H_{4n}O_4$ im reinen Zustande.

9) Die Mischung von 9 Theilen $C_{4n}H_{4n}O_4$ mit einem Theil $C_{4(n+1)}H_{4(n+1)}O_4$ erstarrt nadelförmig krystallinisch (margarinsäureartig).

10) Die Mischung gleicher Theile zweier sich um C_4H_4 unterscheidenden fetten Säuren erstarrt grossblätterig krystallinisch (anthropinsäureartig).

11) Gemische von 20—30 Theilen $C_{4n}H_{4n}O_4$ mit 80 bis 70 Theillen $C_{4(n+1)}H_{4(n+1)}O_4$ erstarren äusserst fein nadelig krystallinisch.

12) Gemische von 60 Theilen $C_{4n}H_{4n}O_4$ mit 40 Theilen $C_{4(n+2)}H_{4(n+2)}O_4$ erstarren grössblätterig krystallinisch (anthropinsäureartig).

Ausserdem hat Herr Heintz gefunden, dass, wenn man zu dem Gemisch zweier sich um C_4H_4 unterscheidenden fetten Säuren eine kleine Menge einer kohlenstoffreicheren, also schwerer schmelzbaren Säure mischt, der Schmelzpunkt sich noch um mehrere Grade erniedrigt. Mischt man z. B. zu 20 Theilen des bei 46,2° C. schmelzenden Gemisches von Palmitinsäure, die bei 62° C. schmilzt, und Myristinsäure, die bei 53,8° C. schmilzt, etwa 3—4 Theile der bei 69,2° C. schmelzenden Stearinsäure, so schmilzt das Gemisch bei 43,8° C. Solche Gemische von drei fetten Säuren verhalten sich also ähnlich den leicht schmelzbaren Metallgemischen, die ebenfalls aus drei Metallen (Blei, Zinn und Wismuth) bestehen.

LXXIX.
Ueber die copulirten Harnstoffe.

Von

Dr. N. Zinin.

(Bullet de l'Académie de Saint-Pétersbourg.)

Die zahlreichen, wichtigen Arbeiten der letzteren Zeit über die Erscheinungen der Ersetzung, nöthigen uns

anzuerkennen, dass die Untersuchungen über die Ersetzungen im Allgemeinen eine der wichtigsten Aufgaben der Chemie unserer Zeit bilden. Wenn es sich aber durch diese Arbeiten als unzweifelhaft herausgestellt hat, dass ein und dasselbe chemische Element in den zusammengesetzten Körpern sich in verschiedenen Zuständen befinden kann, — Zustände, welche einerseits die Erscheinungen bei der Entstehung dieser Körper, andererseits aber ihre Eigenschaften hinsichtlich ihres Zerfallens in andere Verbindungen bedingen — so muss eine zweite, nicht minder wichtige und mit der erstgenannten im innigsten Zusammenhange stehende Aufgabe die sein, auszumitteln, wieviel verschiedene Zustände ein und dasselbe Element annehmen kann, in welchem speciellen Zustande es sich in einem gegebenen zusammengesetzten Körper befindet, und wenn es sich darin in mehr als einem Zustande befindet die Zahl der Aequivalente zu bestimmen, welche jedem einzelnen Zustande angehören. Diese Ausmittelung wird uns hoffentlich zu einer tieferen Einsicht in die Natur der Körper führen, als wir auf dem Wege der Untersuchung der Zersetzungsprodukte allein je erwarten dürfen.

Bis jetzt können wir drei bestimmt verschiedene Zustände der Elemente unterscheiden: den *metaleptischen*, in welchem ein Element an die Stelle eines andern treten kann, und nun, wie zum Beispiel das Chlor in der Chloressigsäure, nicht mehr durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden kann; den *copulativen*, in welchem ein in Verbindung mit einem oder mehreren anderen befindliches Element die Fähigkeit besitzt, einem anderen zusammengesetzten Körper ein ihm chemisch verwandtes Element zu entziehen, mit diesem gemeinschaftlich auszutreten und an dessen Stelle den früher mit ihm verbunden gewesenen einfachen oder zusammengesetzten Körper zu setzen (Jod im Jodäthyl; Chlor im Chloracetyl; Wasserstoff im Ammoniak); und den *basischen* Zustand, den wir bis jetzt blos bei denjenigen in den Säuren enthaltenen Wasserstoffäquivalenten kennen, welche darin durch Metall

ersetzt werden können und sie als ein- oder mehrbasische charakterisiren*).

Alle diese drei Zustände kommen beim Wasserstoff vor; der metaleptische Zustand desselben ist in den meisten Fällen scharf und bestimmt von den beiden anderen zu unterscheiden, einige wenige Fälle ausgenommen, wie z. B. die Salicylverbindungen, in welchen sich der Wasserstoff gleichsam in einem Uebergangszustande befindet. Die beiden anderen Zustände des Wasserstoffs bieten zwar in ihrem Verhalten eine gewisse Analogie dar, allein man kann sie schon dadurch unterscheiden, dass der basische durch fast alle Metalle, und zwar durch blosse Einwirkung ihrer Oxyde oder der Hydrate derselben ersetzt werden kann, während der copulative nur durch Einwirkung regulinischer Metalle, und zwar nur weniger von ihnen, ersetzbar ist, wobei jedoch ebenfalls Fälle von Uebergangszuständen vorkommen.

Das Chlor und die übrigen Haloide kennen wir bis jetzt nur in zwei Zuständen; sie sind bald metaleptisch, bald aber ertheilen sie den Körpern die Eigenschaft, sich auf ihre Kosten zu copuliren, ohne jedoch selbst in die copulirte Verbindung mit einzugehen. Der Sauerstoff existirt ebenfalls in zwei verschiedenen Zuständen und wahrscheinlich eben so auch der Schwefel. Ueber den Kohlenstoff aber können wir mit Bestimmtheit nur sagen, dass er sich in einem zusammengesetzten Körper in abgesonderten Gruppen vertheilt befinden kann, aus welchen der Körper in Folge metaleptischer oder copulativer Ersetzung entsteht; ihm aber als Element verschiedene Zustände zuzuschreiben, halte ich bis jetzt uns noch nicht für berechtigt.

Eines der Mittel und Wege zur Erkennung des Zustandes, in welchem sich die Elemente in zusammenge-

*) Die Verschiedenheit der metaleptischen Substit. von der copulativen wurde zuerst von Herrn Beketoff gründlich und umständlich auseinandergesetzt in seiner Dissertation: „Ueber einige neue Fälle der Copulation", wo er auch zuerst die richtige Formel giebt, welche das Gesetz der Basicität der copulirten Verbindungen ausdrückt.

setzten Körpern befinden, ist, dieselben direct auf alle mögliche Weise und auf möglichst verschiedenen Wegen unter einander zu copuliren. Um zu einem richtigen Begriff über die Constitution eines Körpers zu gelangen, darf man aber auch seine Zersetzungsprodukte nicht unberücksichtigt lassen, ja in den Fällen, wo die Copulation nicht gelingen will, bieten sie den einzigen Anhaltspunkt dar; jedoch sind hierbei hauptsächlich nur solche Zersetzungsprodukte zu berücksichtigen, welche durch leicht eingreifende und die Constitution des Körpers nicht völlig zerstörende Reactionen entstehen, denn bei heftigen Reactionen findet oft ein Uebergang der Elemente aus einem Zustande in den andern statt. Man beobachtet sogar, dass bei der metaleptischen und copulativen Ersetzung einzelner Elemente sowohl als ganzer Gruppen nicht selten das Gleichgewicht in den Körpern gestört wird, und sowohl Elemente als Gruppen aus einem Zustande in den andern übergehen, was sich dadurch manifestirt, dass die neuentstandenen Körper nicht nur neue Eigenschaften erhalten, sondern nun auch durch Einwirkung gewisser Agentien Zersetzungen erleiden, deren sie vorher unter denselben Umständen nicht fähig waren.

Ueber die copulative Ersetzung durch Gruppen haben wir durch die zahlreichen, bereits beobachteten Erscheinungen hinreichenden Aufschluss erhalten; dagegen ist die metaleptische Ersetzung durch Gruppen, und zwar namentlich durch kohlenstoffhaltige, bis jetzt nur in wenigen Fällen gelungen. Wie wichtig aber gerade diese letztere ist, zeigt schon allein die metaleptische Ersetzung von Wasserstoff in der Ameisensäure durch Aethylgruppen, welche zwar nicht direct, aber durch Vermittelung des Nitrils gelungen ist.

Von diesen in allgemeinen Umrissen dargelegten Ansichten über die Ersetzung ausgehend, halte ich es für einen Gegenstand von hohem Interesse, in der obengenannten Richtung solche Körper zu untersuchen, deren Entstehung und Constitution in Bezug auf Ersetzungen uns unbekannt oder zweifelhaft sind, und im Allgemeinen

Ersetzungen, vorzugsweise metaleptische, durch kohlenstoffhaltige Gruppen hervorzubringen zu suchen.

Die Arbeiten von Chancel, Wurtz und Hofmann haben uns mit einer Reihe von Körpern bekannt gemacht, welche aus dem Harnstoffe durch Ersetzung einiger Aequivalente seines Wasserstoffs mit der entsprechenden Zahl von Aequivalenten der Aethylgruppen entstanden sind.

Die Reihe von Körpern, welche aus dem Harnstoffe durch Ersetzen seines Wasserstoffs mit Säuregruppen — Acidylen — der einbasischen Säuren entstehen können, ist bis jetzt nicht bekannt gewesen. Ich habe mir daher die Aufgabe gestellt, Mittel zu finden, diese Körper darzustellen und die Eigenschaften derselben zu untersuchen.

Der in Gerhardt's *comptes rendus**) angeführte Versuch mit Chlorbenzoyl und Harnstoff schien zwar wenig Hoffnung zu lassen, die besprochene Reihe von Körpern mittelst der Einwirkung der Chloracidyle auf Harnstoff darzustellen; es gelingt dies aber doch und zwar auf demselben Wege, nur geht die Reaction mit Chlorbenzoyl schwieriger vor sich und erfordert mehr Umsicht als mit andern Chloracidylen.

Herr Hofmann**) hat bei der Einwirkung der Cyansäure auf Teträthylammoniumoxydhydrat einen Körper dargestellt, der nach ihm als gewöhnlicher Harnstoff zu betrachten ist, in welchem alle 4 Aequiv. Wasserstoff durch 4 Aequiv. Weinäthyl ersetzt sind. Die Existenz dieses Körpers weist darauf hin, dass der Harnstoff keinen metaleptischen Wasserstoff enthält, sondern dass alle seine 4 Aequiv. Wasserstoff copulativer Wasserstoff sind. Es ist also noch auszumitteln, wie weit man die Ersetzung dieses Wasserstoffs durch Acidyle auf dem von mir befolgten, directen Wege bringen kann, und zu versuchen, sie vollständig zu bewirken, im Falle dies überhaupt möglich ist.

In diesem Artikel gebe ich zuerst die Beschreibung der Körper, welche bei der Copulation von 1 Aeq. Chloracidyl der einbasischen Säuren mit 1 Aeq. Harnstoff ent-

---

*) VI. 1850. p. 121.

**) Ann. der Chemie Bd. LXXVIII, p. 274.

stehen und Harnstoff repräsentiren, in welchem 1 Aeq. copulativer Wasserstoff durch 1 Aeq. Acidyl ersetzt ist. Diese Körper nenne ich Uréide, und beginne mit dem Benzuréid.

Benzuréid.

Um diesen Körper bestimmt und am vortheilhaftesten in entsprechender Menge zu den genommenen Materialien zu erhalten, verfährt man folgendermassen. 2 Aequiv. zerriebener, getrockneter Harnstoff werden mit 1 Aeq. Chlorbenzoyl übergossen und in einem Oelbade bis 150—155° C. erhitzt, wobei der Harnstoff unter dem Chloracidyl schmilzt. Sobald man mittelst eines Glasstabes keine Krystalle von Harnstoff mehr fühlt, entfernt man das Gefäss aus dem Bade und rührt tüchtig um. Der Harnstoff mischt sich dann mit dem Chlorbenzoyl, die Temperatur des Gemisches steigt, es wird dicker und nimmt die Consistenz eines weichen, knetbaren, von den Wänden des Gefässes sich ablösenden Teiges an. Man muss sich aber hüten, dass die Temperatur nicht weit über 160° C. steigt, was eben durch Mischen mit dem Glasstabe bezweckt wird; deshalb ist es auch zweckmässig, nicht zu grosse Quantitäten der einwirkenden Stoffe auf einmal in Arbeit zu nehmen, sondern den Versuch mit höchstens 12 bis 15 Grm. Harnstoff vorzunehmen. Die Reaction ist beendigt, sobald die Masse zu Klümpchen sich zerreiben lässt; der Geruch von Chlorbenzoyl ist dann gänzlich verschwunden, oft aber, wenn die Temperatur nicht gehörig regulirt worden war, tritt ein schwacher Geruch nach Benzonitryl auf. Nach vollständigem Abkühlen ist die Masse ziemlich hart; ihr Gewicht gleicht beinahe dem Gewichte der genommenen Materialien (von 30 Grm. des Gemisches verschwindet selten mehr als 0,750 Grm.) und beim Behandeln mit kochendem Aether ertheilt die Masse demselben eine saure Reaction, verliert aber fast nichts an Gewicht. Beim Behandeln der zerriebenen Masse mit kaltem Alkohol verliert sie ungefähr $^1/_3$ an Gewicht; der Alkohol bekommt dabei eine stark saure Reaction und enthält Salzsäure und Harnstoff.

Wendet man zur Darstellung des Körpers andere Ver-

hältnisse an, namentlich 1 Aeq. Harnstoff und 1 Aeq. Chlorbenzoyl, und erhitzt das Gemisch unter beständigem Umrühren, bis alle Reaction vorüber ist, so erhält man auf je 3 Th. Harnstoff ungefähr 4 Th. Uréid, folglich, eben so wie bei dem oben angegebenen Verhältnisse, nur eine der Hälfte des genommenen Harnstoffs entsprechende Menge; die Hälfte des angewandten Chlorbenzoyls geht also dann unnütz verloren.

Die nach dem Waschen mit kaltem Alkohol zurückbleibende Masse stellt ein krystallinisches Pulver dar, welches, in kochendem Alkohol aufgelöst, beim Abkühlen der Auflösung lange, dünne, vierseitige, oft zugespitzte Blätter absetzt, die zu breiten Gruppen zusammengewachsen sind; diese Krystalle sind von weisser Farbe und starkem Glanze, ähneln im Ansehen der Benzoësäure, sind aber schwer löslich in Alkohol, denn 1 Th. erfordert 24 Theile kochenden und beinahe 100 Th. kalten Alkohols zur Auflösung. In kaltem und kochendem Wasser, so wie in Aether, sind sie noch schwerer löslich als in Alkohol. Aus der Auflösung in heisser, ziemlich starker Salzsäure, welche mehr als Wasser davon auflöst, krystallisirt der Körper unverändert, Salpetersäure aber zersetzt ihn beim Erhitzen und es scheiden sich aus der Auflösung Krystalle von Benzoësäure aus. Von Ammoniak wird er nicht angegriffen, kalte Aetzkalilauge löst ihn leicht auf, und aus dieser Lösung, auch dann, wenn sie gelinde erwärmt worden ist, schlagen Säuren den Körper unverändert nieder. Beim Kochen einer solchen Lösung aber entwickelt sich Ammoniak, und es bleibt ein Gemisch von kohlensaurem und benzoësaurem Kali zurück. Auf einem Platinbleche erhitzt schmilzt er, entwickelt zuerst den Geruch von Benzonitryl und verflüchtigt sich vollständig, indem zuletzt der Geruch der Cyansäure wahrnehmbar wird. Beim Erhitzen in einer Röhre bis gegen 200° C. schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt, wobei zwar das Gewicht des Körpers unverändert bleibt, nicht aber seine Eigenschaften; denn die erstarrte Masse löst sich leichter als Benzuréid auf und krystallisirt anders. Interessant ist die weitere Einwirkung

der Hitze auf diesen Körper, welche allen hier zu beschreibenden Uréiden zukommt, mit dem Unterschiede jedoch, dass die Zersetzung beim Benzuréid leichter vor sich geht, als bei denjenigen Uréiden, welche Gruppen der mit der Ameisensäure homologen Säuren enthalten. Erhitzt man nämlich das Benzuréid einige Grade über seinen Schmelzpunkt, so fängt die Flüssigkeit an zu schäumen und erfüllt sich plötzlich mit langen Nadeln von weisser Farbe. Wird jetzt das entstandene Gemisch abgekühlt und mit heissem Alkohol behandelt, so zieht dieser Benzamid aus, und die nadelförmigen Krystalle, welche nichts als reine Cyanursäure sind, bleiben im Weingeist ungelöst. 1 Grm. Benzuréid gab bei der beschriebenen Zersetzung 0,250 Cyanursäure und 0,730 Benzamid; diese Zersetzung ist also ein reines Zerfallen, welches durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$3(C_2N_2[H_3 . C_{14}H_5O_2]O_2) = C_6N_3H_3O_6, 3(N[H_2 . C_{14}H_5O_2]).$$

Die angegebene Formel erläutert auch die Einwirkung des Aetzkalis auf unseren Körper, denn man hat:

$$C_2N_2[H_3 . C_{14}H_5O_2]O_2, 3KHO_2 = C_2K_2O_6, C_{14}H_5 . KO_4, 2NH_3.$$

Die Analysen führen uns ebenfalls zu derselben Formel:

0,903 des bei 120° C. getrockneten Benzuréids gaben: Wasser 0,404; Kohlensäure im Kaliapparate 1,933 und im Kalirohre 0,010, zusammen also 1,943; folglich 4,97 p. C. Wasserstoff und 58,68 p. C. Kohlenstoff.

0,805 gaben 104 c. c. m. Stickstoff bei 0° und 760 m. m., folglich 0,13186 dem Gewichte nach, also 16,38 p. C.

Die Formel $C_2N_2[H_3 . C_{14}H_5O_2]O_2$ verlangt:

		Berechn.	Gefund.
C_{16}	96	58,53	58,68
H_8	8	4,87	4,97
N_2	28	17,07	16,38
O_4	32	19,53	19,97
		100,00	100,00

Aceturëid.

Giesst man Chloracetyl auf getrockneten Harnstoff, so beginnt die Einwirkung sogleich, ohne dass äussere Erwärmung dazu nöthig ist; das Gemisch erhitzt sich von selbst, wird flüssig, das überschüssig zugesetzte Chloracetyl verflüchtigt sich und die Flüssigkeit nimmt, bei beständigem Umrühren, die Gestalt einer weissen, zähen Masse an. Erhält man diese einige Minuten bei 120° C., so verliert sie den Geruch nach Chloracetyl vollständig, bleibt dabei weich, verliert aber beim Auswaschen mit Aether fast gar nichts an Gewicht. Der rückständige Körper wird mit heissem Alkohol aufgelöst, in welchem sich beim Abkühlen lange, vierseitige Nadeln mit rechtwinklig-parallelogrammischer Basis bilden; diese Krystalle sind meistens der Länge nach gestreift und haben Höhlungen oder auf einer der zwei breitesten Flächen vierseitige Längsrinnen. Die Farbe des Körpers ist seidenglänzend weiss, dem äussern Ansehen nach ähnelt er dem Harnstoffe. Ein Theil desselben erfordert 10 Th. kochenden Weingeistes zur Auflösung, nach dem Umkrystallisiren aus der abgekühlten Lösung bleibt aber nur ungefähr 1 Th. in 100 Th. gelöst. In heissem Wasser löst er sich leichter als in Alkohol, beim Abkühlen der Flüssigkeit scheidet sich aber fast alles aufgelöst gewesene in Form von feder- und sternförmig gruppirten sechs- und vierseitigen Prismen mit rhombischer Basis und diedrischer Zuspitzung wieder ab.

Die vortheilhaftesten Verhältnisse zur Darstellung des Aceturëids sind dieselben, wie bei der Darstellung des Benzurëids, namentlich 2 Aeq. Harnstoff auf 1 Aeq. Chloracetyl.

Beim Erhitzen des Aceturëids auf Platinblech entwickelt sich ein weisser Dampf und die Krystalle bedecken sich mit einem wolligen Anfluge; stärker erhitzt verflüchtigt sich alles ohne Rückstand. Beim Erhitzen in einer Röhre beobachtet man die Bildung des wolligen Anfluges schon bei 160° C., es bildet sich aber wenig davon selbst dann, wenn man die Temperatur bis 200° C. steigert, wobei der Körper zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. Diese Flüs-

sigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse, welche sich in Alkohol und Wasser auflöst; die spirituöse Auflösung giebt Krystalldrusen, welche aus kurzen, ziemlich dicken rhombischen, zugespitzten Prismen zusammengesetzt sind. Bei weiterer, nicht zu starker, aber anhaltender Erhitzung beobachtet man dieselbe Erscheinung, wie beim Benzuréid, nämlich das Zerfallen des Körpers in nadelförmige Krystalle von Cyanursäure und in Acetamid, welches letztere bei der hohen Temperatur theils in flüssiger Form mit den Krystallen der Cyanursäure gemengt bleibt, theils aber in Form eines wolligen nadelförmigen Anfluges auf den kälteren Wänden des Gefässes sich ansetzt. Die bei einem quantitativen Versuche erhaltene Quantität der Cyanursäure entspricht der Gleichung:

$$3.(C_2N_2[H_3.C_4H_3O_2]O_2)=C_6N_3H_3O_6, 3.N.[H_2.C_4H_3O_2].$$

Die Reaction bei der Einwirkung von Aetzkalilauge ist dieselbe, wie beim Benzuréid; die endliche Zersetzung in der heissen Lösung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_2N_2[H_3.C_4H_3O_2]O_2, 3KHO_2 = C_2K_2O_6, C_4.H_3K.O_4, 2NH_3.$$

Auch die Analysen entsprechen der in den beiden Gleichungen angenommenen Formel des Körpers:

0,6395 des bei 120° C. getrockneten Körpers gaben: Wasser 0,341; Kohlensäure im Kaliapparate 0,830 und im Kalirohre 0,004, zusammen also 0,834; folglich 5,92 p. C. Wasserstoff und 35,56 p. C. Kohlenstoff.

0,610 gaben nach dem Verbrennen mit Natronkalk 2,429 Platinsalmiak, welcher beim Glühen 1,045 Platin hinterliess; folglich 0,165 Stickstoff, entsprechend 27,05 p. C.

		Berechn.	Gefund.
C_8	36	35,29	35,56
H_6	6	5,88	5,92
N_2	28	27,45	27,05
O_4	32	31,38	31,47
		100,00	100,00

Butyruréid und *Valeruréid.*

Chlorbutyryl und Chlorvaleryl verhalten sich bei ihrer Einwirkung auf Harnstoff dem Chloracetyl vollkommen gleich, mit dem Unterschiede nur, dass bei der gewöhnlichen Temperatur die Einwirkung bei ersterem weniger energisch vor sich geht und bei Valeryl kaum noch stattfindet; zur Vollendung der Einwirkung ist daher bei beiden eine stärkere Erwärmung erforderlich. Man bekommt Verbindungen, welche dem Aceturéid, dem äussern Ansehen nach, ähnlich, nur aber schwerer löslich sind. Beim Erhitzen schmelzen sie, verändern sich dabei in ihren Eigenschaften und zerfallen zuletzt, ganz so wie die zwei andern beschriebenen Uréide in Cyanursäure und in Amide.

LXXX.

Einige neue Phenylverbindungen.

Bei der Untersuchung der durch Brom und Chlor aus Phenyloxydhydrat erhaltenen Substitutionsprodukte bemerkte Scengham (Phil. Mag. 4. Ser. Vol. VII, No. 46, pag. 370), dass sich durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenyloxydhydrat zwei Verbindungen bilden, welche sich in Gestalt eines in kalter wässriger Kalilösung unlöslichen Oeles ausscheiden, und bisher für blosses Phenylchlorid gehalten worden sind. Unterwirft man aber dieses Oel einer Destillation, so erhält man zwei bestimmt unterschiedene Produkte, nämlich eine farblose bewegliche Flüssigkeit von gewürzhaftem bittermandelähnlichen Geruch und 136° C. Siedepunkt — *Phenylchlorid* — und eine andere geruchlose, dickflüssigere, die bei niedriger Temperatur zu farblosen Krystallen erstarrt und jenseits des Siedepunkts des Quecksilbers kocht — *phosphorsaures Phenyl.* Dasselbe ist im durchfallenden Licht schwach gelblich und reflectirt die brechbareren Strahlen mit feiner Opalescenz und schön

violetter Färbung, aber sehr verschieden von der Farbe der epipolischen Strahlen in schwefelsaurer Chininlösung.

Phosphorsaures Phenyl löst sich in starker Salpetersäure unter heftiger Wärmeentwicklung, und durch Zusatz von Wasser scheidet sich nitrophosphorsaures Phenyl als schweres gelbes Oel aus, dessen Erstarren durch heisses Wasser beschleunigt wird.

Alkoholische Lösung des phosphors. Phenyls zersetzt essigsaures Kali und beim Destilliren erhält man, nach Weggang des Alkohols, *essigsaures Phenyl* als schweres ölartiges Destillat von eigenthümlichem Geruch, 190° C. Siedepunkt, schwerer als Wasser und in siedender Kalilösung sich zersetzend.

Auf analoge Art wie das vorige erhält man durch Einwirkung von phosphors. Phenyl auf Cyankalium *Phenylcyanid*, welches durch siedende Kalilösung unter Ammoniakentwicklung zerlegt wird.

Lässt man Phosphorchlorid, PCl_3, auf Phenylhydrat einwirken, so zersetzt sich das gebildete phosphorigsaure Phenyl in der Wärme und unter den Destillationsprodukten findet sich ein bei 80° C. kochender Körper, der alle Eigenschaften des *Benzins* (*Phenylhydrürs*) besitzt.

Phenyljodid siedet bei 190° C.

Die Angaben Laurent's und Gerhardt's über Entstehung des Phenylbenzoats aus Chlorbenzoyl und Phenyloxyd-Kali hat Scengham bestätigt gefunden, aber Chlorbenzoyl und phosphorsaures Phenyl wirken nicht auf einander.

Chlorcuminyl und Phenyloxyd-Kali wirken heftig auf einander ein und es entsteht Phenylcuminat.

Phenylchlorid und Phenyloxyd-Natron scheinen Phenyloxyd zu geben, wenigstens hatte sich dabei Chlornatrium gebildet.

Was die Bereitung des Phenyloxydhydrats betrifft, so fand der Vf., dass die zahllosen Destillationen des Steinkohlentheeröls abgekürzt werden können und man reines Produkt erhält, wenn man das Destillat von 186—188° C. Siedepunkt

einige Zeit mit wenigen Krystallen des reinen Phenyloxydhydrats in Berührung lässt; es bildet sich alsdann ein beträchtlicher Absatz schöner farbloser Nadeln, die man von der Mutterlauge trennt und bei 184° C. umdestillirt.

LXXXI.

Verbessernde Zusätze zu der Mittheilung über Darstellung künstlicher Turmaline.

Will. Bird Herapath (Phil. Mag. 4. Ser. VII, No. 45, p. 352) theilt zu den frühern Vorschriften (s. ds. Journ. LXI, 82) für die Darstellung grosser Krystalle des schwefelsauren Jodchinins einige Zusätze mit, welche die Bereitung erleichtern.

Das Mischungsverhältniss wird zweckmässig dahin geändert, dass man auf 100 Gran schwefelsaures Chinin 4 Unzen (Maass) Essigsäure (1,042 spec. Gew.), 1 Unze rectificirten Weingeist (0,837 spec. Gew.) und 1 Drachme alkoholische Jodlösung nimmt, wenn die Temperatur des Zimmers nicht unter 13°—10° C. fällt. Auch kann man den Weingeist vortheilhaft durch Salpeteräther ersetzen, denn dann bleiben die gebildeten Krystalle wochenlang auf der Oberfläche schwimmen, ohne das geringste Merkmal von Zerstörung.

Bisweilen, namentlich wenn die Temperatur zu hoch ist, verschwindet das freie Jod. Dann muss man eine zweite Portion Jodlösung hinzufügen, so dass auch beim Erkalten die Flüssigkeit dunkel braungelb bleibt.

Wenn fremde Körper, wie Haare, Papierfasern u. dgl. in der Lösung schwimmen, so erhält man keine grossen Krystalle, sondern stets verwirrte Gruppen.

Bei der ersten Krystallisation erhält man fast nie sogleich die breiten Platten, sondern man muss oft 2—4 Mal wieder auflösen, und dabei ist es zu beachten, dass man

nicht die Temperatur bis zum Sieden der Lösung steigere, damit nicht Weingeist und Jod sich zu sehr verflüchtigen. Und nach geschehener Lösung ist es immer rathsam, noch 4—5 Tropfen Jodtinctur hinzuzufügen.

Die blättrigen Krystalle, welche ausgezackte Ecken haben, bestehen aus seitlich an einander gewachsenen Prismen und bilden oft beträchtlich grosse Scheiben, deren Zusammensetzungstheile alle in derselben optischen Richtug liegen. Oft aber entstehen ebenfalls grosse Blätter, scheinbar von einem Mittelpunkt aus, wie die Petala einer Blume: diese sind unbrauchbar, weil sie ein Bündel polarisirten Lichts in mehr als einer Ebene hervorbringen; dagegen ist jedes einzelne Petalum, wenn breit genug, brauchbar.

Um die ausgesuchten Krystallblätter zu waschen, ist es besser, statt Jodlösung eine gesättigte Lösung von Herapathit in Wasser (mit $^1/_8$ Volum Essigsäure vermischt) anzuwenden. Dann trocknet man die Platte möglichst vorsichtig mit Löschpapier ab und setzt sie einer Temperatur von 10—15° C. aus. Früher wurde empfohlen, die trocknen Platten Joddampf, der sich aus alkoholischer Lösung entwickelt, auszusetzen. Es ist aber vorzuziehen, den Dampf trocknen Jods anzuwenden, weil Alkoholdampf die Krystalle brüchig macht.

Die Versuche, jodhaltiges Mandelöl, Elain oder Glycerin als Deckmittel für die Krystalle zu gebrauchen, haben kein gutes Resultat geliefert. Am besten bleibt jodhaltiger Canadabalsam, in Aether gelöst. Die Oele scheinen die Krystalle anzugreifen.

Die sehr dünnen Krystalle machen bei Tageslicht das Feld völlig dunkel, lassen aber vom Gaslicht ein wenig violetten Strahl durch. Dieser Uebelstand lässt sich heben durch Einschalten einer dünnen Platte von Kupfervitriol oder kupferhaltigen Boraxglases.

LXXXII.
Ueber die elektrochemische Behandlung der Silber-, Blei- und Kupfererze.

Von

Becquerel.

(Compt. rend. XXXVIII, 1095.)

Es ist uns unbekannt, auf welche Weise die Azteken vor der Eroberung die edlen Metalle gewonnen haben; wir wissen nur aus Briefen von Cortez, dass die Unterworfenen reiche Schätze an Gold und Silber besassen. Wahrscheinlich begnügten sich diese Völker, wie die des Alterthums, den Gold und Silber führenden Sand zu waschen, und die Erze zu schmelzen, welche sich in hinlänglich reinem Zustande fanden, um sogleich Gold und Silber zu liefern. Als aber Bartholomäus Medina im Jahre 1557 das Silber mittelst Quecksilber gewinnen lehrte, eröffnete er für Spanien eine mächtige Quelle des Reichthums. Doch fand in Europa die Amalgamation mit Modificationen, welche die Zusammensetzung der Erze nöthig machte, erst nach zwei Jahrhunderten allgemeinere Anwendung; denn da es bei dem Ueberfluss an Holz nicht nöthig war, zum Quecksilber Zuflucht zu nehmen, war der Schmelzprozess der kürzeste Weg; auf der Hochebene von Mexico dagegen, wo das Brennmaterial äusserst rar ist, war die Schmelzung nur ausnahmsweise zulässig, und die Amalgamation ward fast allgemein üblich.

Vor zwanzig Jahren begann ich eine Reihe von Versuchen über eine Methode, die sich von den beiden genannten unterscheidet, und die auch auf die Blei- und Kupfererze angewendet werden kann.

Bei dieser auf die chemische Wirkung der Elektricität gegründeten Methode braucht man kein Quecksilber und in manchen Fällen kein Brennmaterial.

Diese Untersuchungen wurden mit mehr als 10000 Kilogrm. von Erzen angestellt, welche aus den verschie-

densten Gegenden, besonders aus Mexico, Peru, Columbien und von dem Altai herstammten.

Gegenstand der Untersuchung war vorzüglich Folgendes:

1) Die Behandlung, welcher die Erze zu unterwerfen sind, um die darin enthaltenen Metalle in Verbindungen überzuführen, welche in gesättigtem Salzwasser löslich sind;

2) die Zersetzung der gelösten Metallsalze und die Trennung der verschiedenen Metalle mittelst der chemischen Wirkung der Elektricität;

3) eine grosse Anzahl von Fragen, welche für die Elektrochemie im Allgemeinen und für die Metallurgie des Silbers und Bleis insbesondere von Interesse sind.

Ich habe zuerst in einem Werke die in Amerika und hier und da in Europa üblichen Methoden, das Silber auf nassem Wege zu gewinnen, beschrieben, d. h. die verschiedenen Amalgamationsprozesse, welche in Folge des Mangels an Brennmaterial die einzigen sind, die in Amerika im Grossen angewendet werden können; und meine Absicht war, sie mit der elektrochemischen Methode zu vergleichen. Das Werk von Saint-Clair Duport über die Gewinnung der edlen Metalle in Mexico, welches manche interessante Mittheilung über die dortige Metallurgie enthält, gab mir die Mittel, einen solchen Vergleich anzustellen.

Die Arbeit, welche ich gegenwärtig der Akademie vorlege, besteht aus einer Reihe von Abhandlungen und einem Atlas, und enthält die Resultate der Versuche, die ich seit 1834 über die Behandlung der Silber-, Blei- und Kupfererze angestellt habe. Ich werde diese Arbeit in Kurzem im Druck erscheinen lassen.

Die Eintheilung dieses Werkes ist folgende:

Cap. I. Auseinandersetzung der Principien der Elektrochemie, auf welchen die Behandlung der Metalle beruht.

Cap. II. Zubereitung der zur elektrochemischen Behandlung bestimmten Erze.

Cap. III. Methoden der Behandlung der Silbererze auf nassem Wege, umfassend die amerikanische Amalgamation (*au patio*), die Freiberger und die Amalgamation *au cas*

oder durch Kochung; Auseinandersetzung des elektrochemischen Verfahrens und Erörterung sich hierauf beziehender Fragen.

Cap. IV. Beschreibung einer elektrochemischen Hütte auf der Grundlage einer Versuchsanstalt, in welcher **1000** Kilogrm. Erz auf einmal verarbeitet werden können.

Cap. V. Angabe der Resultate, welche die gewöhnlichen mexicanischen Erze, die blendehaltigen Erze, die Fahlerze und silberhaltigen Bleiglanze bei der elektrochemischen Behandlung und bei der Behandlung *au cazo* liefern.

Bei dem elektrochemischen Verfahren sind, wie schon gesagt wurde, die Erze zunächst so zuzubereiten, dass die Silber- und Bleiverbindungen, die aus ihnen hervorgehen, wenn man mit Bleiglanz operirt, in einer gesättigten Salzlösung löslich sind; diese Verbindungen sind Chlorsilber und schwefelsaures Bleioxyd. Hat man die Lösung bereitet, so bringt man sie, sobald sie sich geklärt hat, in hölzerne Gefässe, in denen die Zersetzung der Salze vorgenommen wird. Diese wird durch Paare von Zinkplatten und Weissblech oder Kupferplatten oder gut geglühter Kohle, oder noch besser durch Plattenpaare von Blei und denselben elektronegativen Elementen bewerkstelligt. Die Zink- oder Bleiplatten werden in Säcke von Segeltuch gebracht, welche eine gesättigte Salzlösung enthalten, und in die Metalllösung eintauchen; die anderen Platten bringt man in die Metalllösung und verbindet sie mit jenen durch Drähte. Bei Anwendung von Zinkplatten bildet sich auf den anderen Platten ein sehr feiner Niederschlag, welcher alle leicht reducirbaren Metalle, Silber, Kupfer und Blei enthält; bei Anwendung von Bleiplatten aber besteht derselbe je nach der Menge des in Lösung sich befindenden Bleis aus mehr oder weniger reinem Silber.

Anstatt der Säcke von Segeltuch wendet man besser Kästen von einige Millimeter dickem Holz an, welches zuvor durch Dämpfe von den löslichen Extractivstoffen befreit worden ist; oder Gefässe aus halbgebranntem Thon, die so viel als möglich mit amalgamirten Zinkstücken und Quecksilber gefüllt sind. Dann ist die Einwirkung regel-

mässiger und die Menge des consumirten Zinks ist den Mengen der niedergeschlagenen Metalle äquivalent.

Indem man nach und nach verschiedene Metallplatten anwendet, kann man successiv alle in der Salzlösung enthaltenen Metalle niederschlagen.

Bei den Versuchen, deren Resultate ich in meinem Werke angegeben habe, schwankten die Mengen der angewendeten Erze zwischen **100** Grm. und **1000** Kilogrm. Die Menge des binnen **24** Stunden gewonnenen Silbers variirte von einigen Decigrammen bis zu **1** oder **2** Kilogrm., so dass es mir möglich wurde, die Vortheile und Nachtheile der elektrometallurgischen Behandlung der Silber-, Blei- und Kupfererze (namentlich der beiden ersteren, da die Zubereitung derselben grössere Schwierigkeiten bietet, als die der letzteren) abzuschätzen.

Ich führte an, dass der Process durchschnittlich in 24 Stunden beendigt ist. Nimmt man aber noch ein besonderes Paar, dessen Temperatur man mittelst Dampfes erhöht, zu Hülfe, so genügen drei Viertheile dieser Zeit. Dieses Paar vereinigt man mit den anderen Apparaten, indem man in diese letzteren Bleiplatten bringt, von welchen die Einen die elektropositiven, die Anderen die elektronegativen Elemente der Kette bilden; und obgleich das Blei direct auf das Chlorsilber zersetzend wirkt, so scheinen doch die beiden in entgegengesetztem Sinne kreisenden Ströme, die durch diese elektrochemische Wirkung hervorgerufen werden, der Wirkung des unabhängigen Paares nicht zu schaden. Man verbindet auf diese Weise die Vortheile der unmittelbaren Fällung des Silbers durch Blei mit denjenigen, welche die elektrochemische Wirkung des unabhängigen Paares gewährt, da dieses bei gewöhnlicher Temperatur jeden Apparat in ein voltaisches Paar verwandelt.

Bei Anwendung von Bleiplatten findet man nach einigen Operationen in dem Salzwasser nur Chlorblei und schwefelsaures Blei, welche man durch Kalk zersetzt.

Da ich hier nicht alle Vorsichtsmassregeln anführen kann, die bei der neuen Behandlung der verschiedenen Silber- und Kupfererze zu beobachten sind, erwähne ich

nur, dass diejenigen Erze, welche der Amalgamation und der Schmelzung am hartnäckigsten widerstehen, z. B. die blendehaltigen und Fahlerze, auf diese Weise mit Leichtigkeit behandelt werden.

Die silberhaltigen Bleiglanze lassen sich, wenn das Blei in schwefelsaures Salz und das Silber in Chlorür verwandelt ist, sehr schnell durch Amalgamation *au cazo* behandeln, ohne dass dabei ein anderer Verlust an Quecksilber eintritt als derjenige, welcher bei der Waschung des Erzes zur Gewinnung des Amalgams unvermeidlich ist. Das nach der Verflüchtigung des Quecksilbers erhaltene Silber ist rein. Die Metallurgen werden die Vortheile dieser Behandlungsweise des Bleiglanzes anerkennen, da sie gestattet, das Silber, wenn es unter geeigneten Umständen geröstet ist, unmittelbar und ohne Kupellation zu gewinnen, und sofort auch das Blei, das nur noch unbedeutende Spuren Silber einschliesst, auf elektrochemischem Wege zu erhalten. Das Blei wird auf den elektronegativen Elementen in sehr fein zertheiltem Zustande oder als Schwamm niedergeschlagen. Es wird gewaschen, noch feucht comprimirt und in irdenen Gefässen geschmolzen, wobei man die Oberfläche zur Vermeidung der Oxydation mit Kohlenstaub bedeckt; auf diese Weise wurden mehrere hundert Kilogramme Blei geschmolzen. Dieses niedergeschlagene Blei ist pyrophorisch; es darf daher nicht an der Luft getrocknet werden, da es sich unter Wärmeentwicklung oxydirt. In diesem Zustande ist es am geeignetsten zur Bleiweissbildung.

Duport Saint-Claire, ehemals Affineur in Mexico, hat meine Versuche wiederholt, und die Resultate, die er erhalten, und seine Beobachtungen in dem oben erwähnten Werke: „*Ueber die Gewinnung der edlen Metalle in Mexico*“ mitgetheilt. Er sagt daselbst (pag. 405), wo er von der elektrochemischen Behandlung der Silbererze spricht, Folgendes:

„Wenn, was zwar wenig wahrscheinlich, aber doch möglich ist, die Bergwerke von Almaden aufhörten, Zinnober zu liefern, und man auf die, dem Bedarf durchaus nicht entsprechende Ausbeute in den Bergwerken von Kärnthen

beschränkt wäre, so würde der Preis des Quecksilbers ungemein steigen, und dies hätte traurige Folgen für die Silbergewinnung in Mexico herbeiführen können, da man bisher kein anderes Mittel als die Schmelzung oder die Amalgamation kannte. Becquerel hat jedoch die Metallurgie mit einer neuen, auf die Anwendung elektrischer Kräfte beruhenden Methode bereichert. Durch den Erfinder selbst von allen Details des Processes in Kenntniss gesetzt, konnte ich mich von der Möglichkeit einer industriellen Anwendung desselben auf die mexicanischen Erze überzeugen, und zwar nicht allein durch Versuche, welche mit 4000 Kilogrm. von Erzen aus den hauptsächlichsten Districten vor 3 Jahren in Paris angestellt wurden, sondern auch durch Versuche, die ich selbst an Ort und Stelle ausgeführt habe. War die Möglichkeit der Anwendung auf eine grössere Quantität einmal nachgewiesen, so waren nur noch die Kosten der alten Methoden mit denen der neuen zu vergleichen."

„Das Resultat meiner Untersuchungen fiel bei einer grossen Anzahl von Erzen zu Gunsten des elektrochemischen Processes aus, und zwar nicht blos für den wenig wahrscheinlichen Fall eines eintretenden Mangels an Quecksilber, sondern bei dem gegenwärtigen Preise desselben. Man muss sich daher wundern, dass diese Methode bis jetzt keine Anwendung gefunden hat. Die Ursachen, die hier hindernd einwirken, sind jedoch keine andern als diejenigen, welche bei der Einführung eines jeden neuen Verfahrens ihren Einfluss geltend machen. Die Einfachheit der Apparate in den mexicanischen Amalgamationswerken stellt zunächst jeder Neuerung ein Hinderniss entgegen; ausserdem kommt in Betracht, dass man in einer Kunst, die bereits seit 3 Jahrhunderten geübt worden ist, vorzügliche Fertigkeit erlangt hat; und endlich ist zu bedenken, dass man, um der Methode Vertrauen schenken zu können, mit beträchtlichen Mengen operiren muss, und dass die Einführung eines neuen Verfahrens um so mehr mit Kosten verbunden sein wird, da in Mexico jede derartige Einrichtung sehr theuer ist.

„Da bei dem gegenwärtig üblichen Entsilberungsprocess

von allen chemischen Agentien vorzüglich das Quecksilber in Anwendung kommt, so muss der Werth desselben bei einer Vergleichung der jetzt gebräuchlichen Methode mit irgend einer andern natürlich in Betracht gezogen werden, denn es mag bei dieser letzteren nur wenig oder kein Quecksilber angewendet werden, so wird doch offenbar die Nachfrage und folglich der Preis dieses Metalls vermindert.“

„Bei einem Handelsartikel, dessen Preis, wie es in der Regel der Fall ist, von den Kosten der Produktion abhängt, würde eine Vermehrung oder Verminderung der Nachfrage wahrscheinlich keine bedeutende Schwankung des Preises zur Folge haben; aber anders verhält es sich mit dem Quecksilber; denn in Folge des Monopols kann der gegenwärtige Preis desselben das Vierfache der Gewinnungskosten betragen, und je nachdem es weniger in Anwendung kommt, könnte der Preis in einer solchen Weise sinken, dass den Unternehmern, welche bezwecken, das Quecksilber entbehrlich zu machen oder den Verlust an demselben bei der Amalgamation zu vermeiden, wenig günstige Aussichten übrig blieben.“

Ausserdem bemerkt Duport, und dies ist von Wichtigkeit, dass der Verlust an Kochsalz, welches bei meiner Methode vorzüglich in Anwendung kommt, nicht unbeachtet bleiben darf, ausser wo der Preis desselben niedrig ist. Dies ist nun in den meisten Bergwerken von Mexico nicht der Fall, da in denselben der metrische Centner oft nicht über 40 Fr. kostet. Es steht daher der Anwendung der elektrochemischen Methode Nichts entgegen wo das Kochsalz wohlfeil ist, und man darf schliessen, dass überall, wo das Kochsalz niedrig im Preise steht, dieses Verfahren anwendbar ist, vorausgesetzt, dass, wenn sich das Silber als Schwefelverbindung in den Erzen findet, auch das zur Röstung erforderliche Brennmaterial vorhanden ist. Beispielsweise führe ich *Sainte-Marie-aux-Mines* (*Haut-Rhin*) an, welches in der Nähe einer grossen Saline liegt, und dessen Erz nur schwierig nach der bisher üblichen Methode, leicht aber nach dem neuen Verfahren bearbeitet werden kann.

Der Zweck dieses kurzen Ueberblicks über mein Werk war, eine allgemeine Idee von den Untersuchungen zu

geben, welche ich über die elektrochemische Behandlung der Silber-, Blei- und Kupfererze ausgeführt habe, ohne dabei auf irgend welche Einzelheiten einzugehen.

LXXXIII.
Notizen.

1) *Ueber die Reduktion metallischen Aluminiums aus einem Stückchen Disthen in der elektrischen Flamme.*

Von Duvivier.

(Compt. rend. XXXVIII, p. 1066.)

Da mir zufällig eine Bunsen'sche elektrische Kette mit 80 Elementen zu Gebote stand, kam mir der Gedanke an, in die elektrische Flamme an der Kohlenspitze des einen Pols ein kleines Stückchen Disthen zu bringen, welcher nicht sehr schmelzbar ist, weil er, wenn er eine halbe Stunde geglüht wird, nur zerfällt und weiss brennt, und nur die feinsten Theilchen schmelzen.

Dieses kleine Stückchen Disthen wurde in der elektrischen Flamme binnen 3 bis 4 Minuten vollständig geschmolzen, ja sogar die Bestandtheile desselben wurden durch die Kraft des elektrischen Stroms von einander getrennt, und das von seinem Sauerstoff befreite Aluminium erschien geschmolzen auf der Oberfläche der Substanz. Ein kleines Kügelchen schmolz vollständig heraus und plattete sich beim Erkalten ab; andere Kügelchen blieben in der geschmolzenen Masse zurück. Das offen liegende konnte ich mittelst einer Stahlspitze ritzen; es war silberweiss und seine Härte schien der des reinen Silbers gleich zu kommen.

---

2) *Zersetzung der Schwefelsäure durch Phosphorchlorid.*

Um den experimentellen Nachweis für die Bibasicität der Schwefelsäure zu liefern und zu erforschen, ob nicht der Angabe Gerhardt's entgegen zuerst nur ein Theil Wasserstoff aus dem Säurehydrat ersetzt wird, hat Williamson (Phil. Mag. 4. Ser. Vol. VII, No. 46, p. 365) die Einwirkung des PCl_5 auf $\dot{H}\dddot{S}$ studirt. Dabei fand er, dass sich eine Verbindung bildet, die aus $SO_2{}^{H}{}_{Cl}{}^{O}$ besteht, d. h. eine zweibasische Schwefelsäure $SO_2{}^{H\,O}_{H\,O}$, in welcher die Elemente des HO (Wasserstoffsuperoxyds nach Will.) durch Cl ersetzt sind und welche das intermediäre Chlorprodukt zwischen dem Endprodukt SO_2Cl_2 darstellt (Will. bedient sich derselben Atomgewichte wie Gerhardt), welches durch weitere Einwirkung des Chlors und Ausscheidung von HO entsteht.

Diese Verbindung, welche der Verf. „Chlorwasserstoff-Schwefelsäure" (*chlorohydrated sulphuric acid*) nennt, siedet bei 145° C., destillirt unzersetzt über und zerlegt sich mit Wasser. Sie löst in gelinder Wärme Chlornatrium unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und giesst man sie bei gewöhnlicher Temperatur auf Stücken geschmolzenen Salpeters, so entweicht ein farbloses Gas, welches sich mit Wasser in Salpeter- und Salzsäure zerlegt und vom Verf. für NO_2Cl gehalten wird.

Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen so genau mit der von H. Rose entdeckten Verbindung S_2O_5Cl überein, dass man sie für identisch damit zu halten geneigt ist. Auch der Verf. hat dieses geargwohnt und bemerkt, dass er sich durch mehre Versuche von der Identität überzeugt habe, dass also zu Rose's Formel noch die Elemente des Wassers hinzugefügt werden müssen. Das Letztere würde in der That nothwendig sein, wenn in Berührung mit Kochsalz sich weiter nichts als Chlorwasserstoff und eine Ver-

bindung, welcher der Verf. die Formel $SO_2\begin{matrix}NaO\\Cl\end{matrix}$ ertheilt, bildet. Da aber der Verf. die Identität seiner und Rose's Verbindung behauptet, so musste er der Angabe Rose's, dass sich dieselbe mit NaCl in Chlor, schweflige Säure und saures schwefelsaures Natron zerlege, direct widersprechen und überdies durch analytische Belege seine Annahme von HO in ihr erhärten, was beides nicht geschehen ist.

---

3) *Bestimmung des Zinns.*

Penny* hat neulich eine voluminometrische Bestimmungsmethode des Zinns mittelst $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ vorgeschlagen, bei welcher die Beendigung der Operation durch die Einwirkung des überschüssigen $\dot{K}\dddot{Cr}_2$ auf Eisenoxydulsalz und Schwefelcyankalium, welche der Probe zugesetzt werden, angedeutet wird, In vielen Versuchen überzeugte sich jedoch Peter Hart (*Chem. Gaz.* Mai 1854. No. 277, p. 176) von der Unzuverlässigkeit dieser Probe, weil oft schon Schwefeleisencyanid entsteht, während noch ziemlich viel Zinnchlorür unverändert ist, und nach einigem Stehen entfärbt sich dann auch wieder die rothe Flüssigkeit. Der Verf. empfiehlt daher eine Verbesserung dieser Methode insofern, als er statt des Eisenoxydulsalzes und Schwefelcyankaliums lieber Jodkalium und Stärkekleister zur Zinnchlorürlösung hinzuzufügen vorschlägt. Dann färbt sich nach beendigter Titrirung die Flüssigkeit sogleich tief dunkelblau.

---

4) *Ueber den Algerit.*

Gegen die Annahme Dana's und Whitney's (s. dies. Journ. LXII, p. 169) sucht Hunt (Sillim. J. 2. Ser. XVII, No. 51, p. 351) seine frühere Ansicht aufrecht zu erhalten, dass Algerit kein veränderter Skapolith, sondern ein eigenthümliches Mineral sei. Er meint gegen Dana, es sei

schwierig zu erklären, wie an die Stelle des Natrons und Kalks im Skapolith Kali, Magnesia und Wasser getreten seien, und da mit diesem Mineral niemals Skapolith vorgekommen sei, so leite man, wenn es einmal eine Pseudomorphose sein soll, den Algerit besser von dem neben ihm auftretenden Idocras ab. Gegen Whitney wendet der Vf. ein, dass er nochmals Exemplare untersucht habe, ohne mehr als Spuren von phosphorsaurem Kalk und zwar weniger als im Muttergestein des Algerits zu finden, und Whitney möge wohl ein Gemenge von Apatit und Glimmer untersucht haben.

---

5) *Conistonit, eine neue Mineralspecies.*

Durch den Mineralienhändler B. Wright in Liverpool erhielt R. P. Greg (Sillim. J. 2. Ser. XVII, p. 333) eine Stufe, die auf der Kupfergrube Coniston in Cumberland gefunden war und aus einer purpurrothen Masse bestand, auf welcher calcitähnliche Krystalle eingewachsen waren.

Die Krystalle hatten muschligen Bruch, bestanden aus geraden rhombischen Prismen, ohne Spaltbarkeit, waren durchsichtig, farblos, von 2,05 spec. Gew. und 2,2 Härte. Vor dem Löthrohr wurden sie matt weiss und lösten sich mit starkem Aufbrausen in Säuren, was sie vorher nicht thaten. Der Verf. nennt das Mineral *Conistonit.*

Das Gestein, auf welchem das Mineral aufsitzt, ist vielleicht oxalsaures Kobaltoxydul.

Der Conistonit löst sich ohne Aufbrausen in Salzsäure und Salpetersäure, die Lösung giebt bei Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Beim Glühen entwickelt sich Wasser und Kohlensäure.

Die quantitative Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

$\dot{C}a$	21,055
$\dot{N}a$ und $\dot{M}g$	0,822
$\ddot{\bar{C}}$	28,017
$\dot{H}$	49,155
	99,049

Das Mineral ist also $\dot{Ca}\ddot{\overline{C}}+7\dot{H}$. Dabei ist auffallend, dass ein Salz mit 7 At. $\dot{H}$ ein grösseres spec. Gew. haben soll, als dasselbe Salz mit 1 At. $\dot{H}$ (Whewellit).

Der Verf. hat die Winkel des Krystalls gemessen und giebt später (Sill. Journ. 2. Ser. XVII, p. 440) eine Verbesserung dieser Messung. Wir verweisen rücksichtlich beider auf das Original.

---

6) *Anwendung des Murexids in der Färberei.*

Nach einer Mittheilung im *Bullet. de la societé industr. d. Mulhouse* 1854, 123 hat Dr. Sacc versucht, das Murexid auf Zeuge zu fixiren, und es ist ihm gelungen, damit eine schöne Amaranthfarbe auf Wolle herzustellen.

A. Schlumberger hat diese Versuche fortgesetzt. Das Verfahren, welches ihm die besten Resultate gab, bestand in der Umwandlung des Alloxans in Murexid durch Einwirkung der Wärme. Das mit Zinnchlorid gebeizte Wollenzeug wird mit einer Alloxanlösung getränkt, getrocknet und mit einem auf 100° erhitzten Eisen überfahren oder mittelst einer durch Dampf geheizten Trommel erwärmt. Das Gewebe erhält eine schöne dauerhafte Amaranthfarbe, welche die mit Cochenille oder Rothholz erzeugten übertrifft. Nach einem Berichte von Dollfus Sohn gelingt es auch, die mit Alloxan getränkte und getrocknete Wolle durch Behandlung mit Ammoniak *dauerhaft* roth zu färben. Baumwolle und Seide nehmen keine Färbung durch das Murexid an.

Es ist zu vermuthen, dass der Purpur der Alten ebenfalls mit Murexid erzeugt war. Die Purpurschnecke wurde zermahlen und mit gefaultem Harn zerrührt. Die in diese Flüssigkeit getauchten Zeuge nahmen an der Luft allmählich die Purpurfarbe an. Da die Excremente der Schalthiere vorzüglich aus Harnsäure bestehen, so erzeugte sich bei Behandlung der gemahlenen Muscheln mit ammoniakhaltigem Wasser vielleicht Alloxan und Murexid.

---

7) Verhalten des schwefelsauren Bleioxyds beim Glühen.

Marchand und ich haben bei Gelegenheit unserer Untersuchungen über das Atomgewicht des Schwefels (ds. Journ. XXXI, pag. 396) angegeben, dass das schwefelsaure Bleioxyd bei starkem Glühen fortdauernd sein Gewicht vermindere und dass darnach die analytischen Methoden, welche sich auf Bestimmung des schwefelsauren Bleioxyds gründen, keiner grossen Genauigkeit fähig seien. Mehrfache Belege für unsere Angaben haben wir a. a. O. angegeben. Seitdem habe ich mehrmals Gelegenheit gehabt, unsere beschriebenen Beobachtungen bestätigt zu sehen. Dagegen findet sich in Fresenius's vortrefflichem Lehrbuche der quantitativen Analyse p. 471 bei Erwähnung unserer Versuche folgende Angabe: „Um mich zu vergewissern, in welchem Grade dies stattfinde und ob hierdurch die Methode — Blei als schwefelsaures Salz zu bestimmen — eine bemerkliche Unsicherheit bekomme, erhitzte ich 2,2151 Grm. absolut reines PbO, SO_3 zum heftigsten Rothglühen über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge. Ich konnte nicht die mindeste Gewichtsabnahme bemerken. Keinesfalls betrug sie 0,0001 Grm."

Ich habe gesucht, den Grund zu finden, weshalb in einem Falle gar kein Gewichtsverlust eintrat, während ich oft sehr beträchtliche Gewichtsverluste und Zersetzungen des Bleisalzes beobachtet hatte. Derselbe war sehr leicht aufzufinden. Glüht man schwefelsaures Bleioxyd in einem Glaskolben oder in einem sehr gut verschlossenen Platintiegel, der in einem zweiten grösseren Tiegel eingeschlossen ist, so findet keine Gewichtsabnahme und keine Veränderung der Farbe des Bleisalzes statt. So oft man aber das Salz in offenen oder nur lose bedeckten Tiegeln über der Lampe glüht, wie es gewöhnlich bei der Analyse geschieht, so erfolgt Zersetzung und Veränderung der Farbe des Salzes in Folge der Einwirkung brennbarer Dämpfe aus der Lampenflamme. Demnach muss der reducirende Einfluss dieser Dämpfe eben so wie der des Filters auf das glühende Bleisalz sorgfältig vermieden werden, wenn schwefelsaures Bleioxyd bei Analysen geglüht wird.

Erdmann.

8) *Wiener Kalk.*

Das unter diesem Namen im Handel vorkommende Polirmittel ist von C. Brunner (Mitth. d. naturf. Ges. in Bern) untersucht worden. Derselbe ist ein weisses zartes Pulver, das sich mit Wasser befeuchtet nicht erhitzt. An trockner Luft zieht er nur sehr langsam Kohlensäure an, an feuchter aber schnell. Der Umstand, dass der Wiener Kalk (in gut verschlossenen Flaschen verwahrt gehalten) nur sehr wenig Wasser beim Glühen abgiebt, beweist, dass er im gebrannten Zustande entweder mechanisch gepulvert oder wahrscheinlicher nach dem Löschen noch einmal gebrannt wurde. Dass er sich jedoch, obgleich fast wasserfrei, beim Befeuchten nicht merklich erhitzt, schien auf eine chemische Verbindung zu deuten.

Die Analyse gab:

Kalk	63,46
Talkerde	33,80
Thonerde u. Spuren Eisenoxyd	2,55
Kohlensäure, Wasser u. Verlust	0,185

Wahrscheinlich wird der Wiener Kalk durch Brennen von Dolomit erhalten. Brunner hat ihn nachgebildet, indem er Dolomit von *Monte Salvadore* bei Lugano stark glühte, dann mit Wasser löschte und nochmals mehrere Stunden heftig glühte.

Die Vortrefflichkeit dieses Polirmittels beruht theils auf der Härte des fein geriebenen Pulvers, theils auf dem Umstande, dass dasselbe des Talkerdegehaltes wegen weniger leicht Kohlensäure und Wasser anzieht, als der gewöhnliche Kalk. Durch Anziehung von Kohlensäure wird er unwirksam; er muss deshalb in verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden.

---

9) *Wirkung des Zuckers auf Metalle.*

Die Besitzer von eisernen Schiffen weigern sich, Zucker zu verladen, weil das Eisen, wie sie behaupten, durch die aus den Fässern abtropfende Flüssigkeit zerfressen werde. Wirklich fand Gladstone, dass Eisen, in Zuckerlösung ge-

stellt, im Niveau der Flüssigkeit stark angegriffen wird, während der von der Flüssigkeit bedeckte Theil blank bleibt. Die Lösung enthält Eisenoxydul, das nach und nach Sauerstoff anzieht und sich als Oxyd ablagert, während der Zucker neue Mengen von Eisen auflöst, so dass eine geringe Menge Zucker grosse Eisenbleche zerstören kann. Kein anderes Metall wird so leicht als das Eisen angegriffen, selbst Zink wird für sich wenig angegriffen.

(*L'Institut.*)

---

10) *Farbige Siegellacke.*

Bei Untersuchung französischer farbiger Siegellacke von ausgezeichneter Schönheit, unter welchen sich namentlich das rein weisse und rosenrothe auszeichneten, ergab sich, dass die färbende Substanz wesentlich aus basisch-salpetersaurem Wismuthoxyd (Wismuthweiss, *Magisterium bismuthi, Blanc d'Espagne*) bestand, welchem in dem rosenrothen Siegellacke durch Carmin die schöne Rosafarbe ertheilt war. Auch das Violett war durch ein vegetabilisches Pigment in Verbindung mit Wismuthweiss gefärbt.

Es scheint, dass das Wismuth zu diesem Zwecke durch kein anderes weisses Pigment vollkommen ersetzt werden kann, da kein anderes in gleichem Grade deckend und zugleich geeignet ist, das Substrat für die organischen Pigmente zu bilden, mit welchen allein die zarten Farben einiger feinen farbigen Siegellacke erzeugt werden können.

Kohlensaure Salze, wie Bleiweiss und Kreide, eignen sich zu diesem Zwecke gar nicht, da sie beim Zusammenschmelzen mit dem gebleichten Siegellack aufschäumen, indem wahrscheinlich das Harz sich mit der Basis verbindet und Kohlensäure ausgetrieben wird.

In mehren Recepten zur Bereitung farbiger Siegellacke findet man Talkerde als weisse Farbe vorgeschrieben, besser würde sich wohl Zinkweiss eignen, um ein wohlfeileres, wenn auch minder schönes Produkt zn liefern, als das mit Wismuthweiss hergestellte. E.

---

11) *Bereitung rauchender Salpetersäure.*

Brunner (Mitth. d. naturf. Ges. in Bern) empfiehlt dazu ein Gemenge von 100 kryst. Salpeter und 5 Schwefelblumen mit 100 englischer Schwefelsäure zu destilliren. Sobald der Schwefel auf der flüssigen Mischung mit gelber Farbe schwimmt und etwa 50 Theile der Mischung übergegangen sind, wird die Vorlage gewechselt, da nun keine rauchende Säure mehr übergeht. Die Säure, welche Schwefelsäure enthält, wird nochmals destillirt und dadurch frei von Schwefelsäure erhalten. Das Destillat trennt sich in zwei Schichten, von welchen die obere Untersalpetersäure ist.

Literatur.

Handbuch der physiologischen Chemie von Prof. Dr. C. G. Lehmann. Leigzig. Verlag von Wilhelm Engelmann. 1854. gr. 8. 335 S.

Jahresbericht über die Fortschritte der reinen, pharmaceutischen und technischen Chemie, Physik, Mineralogie und Geologie. Unter Mitwirkung von Buff, Dieffenbach, Ettling, Knapp, Will, Zamminer herausgegeben von Justus Liebig und Hermann Kopp. Für 1853. Erstes Heft. (Ausgegeben am 1854.) Giessen. J. Ricker'sche Buchhandlung. 1854.

Das Complementär-Colorimeter. Ausführlicheres über Construction und Anwendung desselben für Chemiker, Metallurgen, Pharmaceuten, Coloristen, Physiker, Meteorologen u. s. w. von Dr. Alex. Müller. Mit einer Lithographie. Chemnitz in Commission bei G. Ernesti. 1854.

XXXIV.
Ueber Jodamyl und dessen Einwirkung auf Zinnatrium.

Von

Arno Grimm.

Darstellung des Jodamyls.

Das Jodamyl wurde schon früher von Cahours dargestellt, wobei er sich folgender Methode bediente*). 8 Th. Jod, 15 Th. Amylgeist und 1 Th. Phosphor lässt man bei geringer Temperatur auf einander einwirken und unterwirft hierauf das Gemenge der Destillation. Das Destillat wird einige Male ausgewaschen, mit Chlorcalcium behandelt und nochmals destillirt. Die übergehende Flüssigkeit kann nach Cahours' Angabe als reines Jodamyl betrachtet werden; dieselbe ist farblos, schwerer als Wasser, von pikantem Geschmack, knoblauchartigem Geruch und geräth bei 120° und einem Luftdrucke von 760 Mm. ins Kochen. Verfährt man jedoch auf diese Weise, so bekommt man nach meinen Versuchen nur ein Gemenge von Jodamyl und Amylgeist, welchem man den letzteren durch Waschen mit Wasser nicht entziehen kann; deshalb unternahm ich eine andere Art der Darstellung.

Vollkommen reiner Amylgeist**) wurde im Verhältniss von 8 Unzen auf 10 Unzen Jod mit solchem und einer

---

*) S. Erdmann's Journal Bd. XVII. S. 223 und Bd. XXII. S. 173.

**) Solcher Amylgeist wurde erhalten, indem das im Handel vorkommende Fuselöl destillirt und das bei 133° Uebergehende besonders aufgefangen wurde. Ich verwandte zur Gewinnung reinen Materials eine Quantität von 20 Pfund rohen Fuselöls, und sammelte erst dann die Flüssigkeit auf, als der Siedepunkt schon gegen eine Stunde constant geblieben war. Die Analyse dieses Amylgeistes gab folgendes Resultat:

0,378 Grm. Substanz gaben
0,943 Grm. Kohlensäure = 68,04 p. C. Kohlenstoff.
0,470 „ Wasser = 13,81 „ Wasserstoff.

Oder:

kleinen Quantität Phosphor zusammengebracht und dabei im Speciellen folgendermassen operirt. Dem Amylgeist wurde eine Portion von 4—5 p. C, Wasser zugesetzt und derselbe sodann mit Jod gesättigt. Dieses geschah in einem Kolben, welchen die Flüssigkeit zu $^2/_3$ anfüllte. Hierauf goss man die Jodlösung in ein anderes gleiches Gefäss ab, erwärmte sie auf dem Wasserbade bis ungefähr 50° und fügte ein etwa $^1/_2$ Loth schweres Stück Phosphor hinzu; das Ganze schüttelte man jetzt so lange, bis Entfärbung eingetreten war. Die entfärbte Flüssigkeit wurde nunmehr in den ersten Kolben zurückgegossen, abermals mit Jod gesättigt, die Lösung wiederum mit dem Phosphor in dem anderen Kolben geschüttelt und mit der Operation in der angegebenen Reihenfolge fortgefahren, bis das Jod gänzlich verbraucht war. Da die wechselseitige Einwirkung der angewandten Substanzen stets nach einigen Minuten unter beträchtlicher Wärmeentwicklung stattfand, so durfte es eben so oft an einer Abkühlung des Kolbens nicht fehlen. Die zuletzt erhaltene, stark rauchende Flüssigkeit liess man 24 Stunden lang stehen und unterwarf sie alsdann der Destillation. Das Destillat schüttelte man mit Wasser und setzte zu demselben Jod in kleinen Quantitäten so lange hinzu, als dessen Farbe noch verschwand. Die schwerere Flüssigkeit, welche sich am Boden ausschied, wurde nun vom Wasser getrennt, abermals destillirt, das Destillat wie vorher mit Wasser gewaschen und dann einige Zeit über Chlorcalcium aufbewahrt. Das zum dritten Male über Chlorcalcium rectificirte Produkt stellte endlich eine farblose Flüssigkeit dar von angenehmem ätherischen und und frei von jedem knoblauchartigen Geruche. Dieselbe färbte sich am Lichte ein wenig violett und ergab bei der Analyse folgendes Resultat. Durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd in die weingeistige Lösung

---

			Berechn.	Gefund.
10	At. Kohlenstoff	60	68,18	68,04
12	„ Wasserstoff	12	13,63	13,81
2	„ Sauerstoff	16	18,19	
		88	100,00	

von 0,790 Grm. Substanz erhielt man 0,860 Grm. Jodsilber = 58,74 p. C. Jod,
während das reine Jodamyl 63,64 p. C. Jod enthält.

Dem auf diese Weise erhaltenen Produkte war demnach noch etwas Amylgeist beigemengt; daher wurde das erstere von Neuem destillirt und dabei die Temperatur des Siedepunktes bestimmt. Das Sieden begann bei circa 130° und allmählich, gleichmässig steigend, erhob sich das Quecksilber des Thermometers bis 149°, wo der Siedepunkt constant blieb. Folgendes bildet die Resultate der bei Flüssigkeiten von verschiedenen Uebergangstemperaturen vorgenommenen Jodbestimmungen und Elementaranalysen.

Jodbestimmung des Destillats, welches bei 138° überging.

0,490 Grm. Substanz gaben 0,458 Grm. Jodsilber = 50,51 p. C. Jod.

Jodbestimmung des Destillats bei 145°.

0,592 Grm. Substanz gaben 0,616 Grm. Jodsilber = 56,38 p. C. Jod.

Jodbestimmung des Destillats bei 149°.

0,444 Grm. Substanz gaben 0,516 Grm. Jodsilber = 62,79 p. C. Jod.

0,510 Grm. Substanz gaben 0,705 Grm. Jodsilber = 64,10 p. C. Jod.

Analyse des Destillats bei 149°.

0,865 Grm. Substanz gaben:

0,970 Grm. Kohlensäure = 30,57 p. C. Kohlenstoff.
0,464 „ Wasser = 5,89 „ Wasserstoff.

Den letzteren Resultaten entspricht die Formel:

$C_{10}H_{11}Jd$.

		Berechn.	Gefund.	
10 At. Kohlenstoff	60	30,83	30,57	
11 „ Wasserstoff	11	5,53	5,89	
1 „ Jod	127	63,84	64,10	62,61
	198	100,00		

Hieraus folgt, dass erst das bei 149° übergehende Produkt als reines Jodamyl zu betrachten ist.

Eigenschaften des Jodamyls. Das vollkommen reine Jodamyl besitzt ein spec. Gew. von 1,4936 bei 20° C.*) Es

*) Nach Frankland (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXIV, p. 41)

ist in Wasser gänzlich unlöslich, löst sich nur schwer in wasserhaltigem Weingeist; mit wasserfreiem aber und Aether ist es in jedem Verhältnisse mischbar.

Vergleicht man den Siedepunkt des Jodamyls mit dem des Jodäthyls, so ergiebt sich eine viel grössere Differenz, als nach der gewöhnlichen Regel, nach welcher für das Eintreten von C_2H_2 eine Erhöhung des Siedepunktes von 18° stattfindet, erwartet werden dürfte. Das Jodäthyl siedet nämlich bei 64° und demnach sollte das Jodamyl bei 64 + 3.18, also bei 118° sieden, dagegen geschieht dies erst bei 149°. Jedoch gehen aus der Vergleichung der Siedpunktsdifferenzen zwischen Chloräthyl und Jodäthyl und ferner zwischen Chloramyl und Jodamyl für beide nahezu gleiche Werthe hervor: Siedpunkt des Jodäthyls: 64° minus Siedp. des Chloräthyls: 12,5° = 51,5°; Siedp. des Jodamyls: 149° minus Siedp. des Chloramyls nach Bestimmungen von Balard: 100° = 49°. Ohne Zweifel liegt der Siedpunkt des Bromäthyls in der Mitte von beiden, also bei 124,5°.

Einwirkung des Jodamyls auf Zinnnatrium.

Lässt man auf eine Legirung von 1 Theil Natrium auf 6 Theile Zinn, welche man direct darstellt, Jodamyl einwirken, so findet je nach der Reinheit des Jodamyls eine bald mehr bald minder heftige Einwirkung statt. Enthielt das Jodamyl noch unveränderten Amylgeist, so ist die Reaction viel energischer als bei vollkommen reinem Jodamyl. Es ist jedoch für die hierbei sich bildenden Produkte von Wichtigkeit, das letztere so rein als möglich anzuwenden, weil sich denselben im entgegengesetzten Falle sehr leicht Amylgeist beimengt, welcher alsdann nur schwer zu entfernen ist. Aber auch bei Anwendung von unvermischtem Jodamyl muss durch einen Zusatz von Sand zu dem Zinnnatrium jene Reaction noch gemildert werden und überdies darf die Legirung nur in sehr fein vertheiltem Zustande mit dem Jodamyl in Berührung gebracht werden. Man operirt nun in folgender Weise.

---

siedet das Jodamyl bei 146° und besitzt ein specifisches Gewicht von 1,5111 bei 11,5°.

Ungefähr 5 — 6 Loth Zinnnatrium werden in einem eisernen Mörser schnell zerstossen unter Beimengung von kleinen Quantitäten Sand, dessen Menge man nach und nach so vermehrt, dass sie dem Gewichte nach etwa das Doppelte von der angewandten Legirung beträgt. Man verfährt hierbei so rasch als möglich, bringt die Mischung sofort in einen Glaskolben von circa 5 — 6 Unzen Inhalt und setzt so viel Jodamyl zu, dass das Ganze eine breiartige Masse darstellt. Nunmehr verbindet man den Kolben mit einer Destillationsröhre und lässt das Gemenge mehrere Minuten lang stehen. Beobachtet man, dass in gewöhnlicher Temperatur keine Reaction eintritt, wie dieses meistentheils der Fall ist, so muss man die Einwirkung durch Wärme unterstützen und stellt daher den Kolben auf das Wasserbad. Man entfernt ihn sogleich wiederum von demselben, wenn jene beginnt; denn jetzt geht die Einwirkung von selbst so lebhaft vor sich, dass durch die bei diesem Processe sich entwickelnde Hitze das im Ueberschuss zugesetzte Jodamyl vollständig abdestillirt. Ist die Reaction beendet, so wird der noch heisse Kolben luftdicht verschlossen. Nach der Menge des zu verarbeitenden Materials wird die nämliche Operation mit einem zweiten, dritten Kolben u. s. w. fortgesetzt. Nach vollständiger Erkaltung derselben erscheint deren Inhalt als eine trockene, gelbgefärbte, pulverförmige Masse. Dieselbe wird nun in eine Flasche entleert, welche beinahe ganz mit Aether gefüllt ist; darauf wird diese mehrere Male stark geschüttelt und das Ganze ohne Anwendung eines luftdichten Verschlusses so lange stehen gelassen, bis sich der Aether ganz klar abgeschieden hat. Die ätherische Lösung giesst man in eine andere Flasche und behandelt den Rückstand nochmals mit Aether und wiederholt überhaupt dieses Abgiessen der Lösung und das Ausziehen des Rückstandes so oft, als das letztere noch mit Erfolg zu geschehen scheint. Die tiefroth gefärbte, durchsichtige ätherische Lösung, welche sich allmählich an der Luft unter Abscheidung eines weissen Pulvers entfärbt, wird in eine geräumige Retorte gebracht, ungefähr mit $^1/_8$ wasserfreiem Weingeist versetzt und der Aether gänzlich abdestillirt.

Auf dem Boden der Retorte findet sich jetzt eine dunkelroth gefärbte, schmierige, harzige Masse, von welcher die heisse, gelbgefärbte weingeistige Lösung sogleich abgegossen und gut verschlossen wird. Während des Erkaltens scheidet sich aus dieser ebenfalls eine schwach gelbe, dicke Masse ab; die darüberstehende weingeistige Flüssigkeit ist vollkommen farblos.

Ich gehe nun über zu der Untersuchung der einzelnen Theile, welche in folgende Abschnitte zerfällt:

I. in die Untersuchung der in der kalten weingeistigen Lösung vorkommenden Substanzen;

II. in die Untersuchung der aus der heissen weingeistigen Lösung während des Erkaltens abgesetzten Masse;

III. in die Untersuchung der harzigen, rothen Substanz, welche sich während des Abdestillirens des Aethers absetzt.

I. Untersuchung der in der kalten, weingeistigen Lösung vorkommenden Substanzen.

Setzt man zu der kalten, weingeistigen Lösung etwas in wässrigem Weingeist gelöstes, salpetersaures Silberoxyd, so entsteht sogleich ein starker Niederschlag von metallischem Silber. Derselbe löst sich vollständig in Salpetersäure, woraus hervorgeht, dass in der fraglichen Lösung keine Jodverbindungen vorhanden sind. Sie besitzt keinen besonderen Geruch und ist fast wasserhell. Bringt man zu derselben eine Quantität Wasser, so scheidet sich ein beinahe farbloses Oel ab von terpenthinartiger Consistenz, welches sich leicht sowohl in Weingeist als auch in Aether löst.

Zu der ursprünglichen, weingeistigen Lösung wurde so lange Jod gesetzt, bis dessen Farbe nicht mehr verschwand, sodann der Weingeist grösstentheils abdestillirt und der Rückstand in der Retorte durch Ammoniak zersetzt. Es schied sich ein weisses Pulver aus, von welchem man die Lösung abfiltrirte. Das stark alkalisch reagirende Filtrat wurde zuerst mit Aether und darauf mit so viel Wasser vermischt, dass sich der erstere wieder ausschied. Derselbe wurde nun abdestillirt, wobei eine fast wasserhelle, ölige Flüssigkeit zurückblieb. Nachdem man diese

gleichfalls in Weingeist gelöst, die Lösung mit Kalilauge geschüttelt, Aether und Wasser zugesetzt und abermals von der ätherischen Lösung den Aether abdestillirt hatte, blieb als Rückstand eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche einige Male mit verdünntem Weingeist gewaschen wurde, um den ihr möglicherweise noch anhängenden Amylgeist zu entfernen. Die ölige Substanz löste man hierauf in absolutem Weingeist, liess die Lösung auf dem Wasserbade verdunsten und trocknete dann den Rückstand unter der Luftpumpe über Schwefelsäure. Die so erhaltene Verbindung ist völlig farblos, stark lichtbrechend, von eigenthümlichem, schwachen jedoch angenehmen Geruche, von der Consistenz des Baumöles, leicht löslich in absolutem Weingeist und besonders in Aether, unlöslich in Wasser, brennt mit heller Flamme unter Verbreitung eines weissen Rauches von Zinnoxyd; die Lösungen reagiren stark alkalisch, der Geschmack jedoch ist nicht ätzend, sondern erinnert schwach an Terpenthin. Die Analyse der Substanz wurde auf folgende Weise vorgenommen. Die Bestimmung des Zinns geschah mittelst Salpetersäure. Man übergiesst die Verbindung in einer tarirten, ziemlich geräumigen Platinschale zuerst mit ein wenig verdünnter Salpetersäure und setzt sodann rauchende nach und nach zu. Eine zu heftige Einwirkung muss vermieden werden, damit durch Spritzen kein Verlust stattfindet. Man verdunstet nun auf dem Wasserbade bis zur Trockniss, setzt zum Rückstande wiederum Salpetersäure und wiederholt diese Operation noch einige Male, so lange nämlich, bis sich der Rückstand nicht mehr in der Säure löst, sondern Zinnoxyd abgeschieden zurückbleibt. Man lässt nun das Ganze auf dem Wasserbade vollkommen trocknen und erhitzt dann vorsichtig auf freiem Feuer bis zum Glühen der Schale, wobei das Zinnoxyd mit weisser Farbe zurückbleibt. Verfährt man nicht auf die angegebene Weise, wiederholt man nicht oft genug das Zusetzen der genannten Säure, so erhält man das Zinnoxyd meistentheils etwas dunkel gefärbt, ohne Zweifel durch kleine Beimengungen von Kohlenstoff; jedoch ist der hierdurch bewirkte Gewichtsunterschied in den meisten Fällen nur

höchst unbedeutend. Es ist auch rathsam, zu Zinnbestimmungen nicht mehr als höchstens 0,300 Grm. Substanz anzuwenden. Die Elementaranalyse geschah mit Kupferoxyd wie gewöhnlich.

0,290 Grm. Substanz gaben 0,108 Grm. Zinnoxyd = 29,33 p. C. Zinn.

0,434 Grm. Substanz gaben 0,161 Grm. Zinnoxyd = 29,21 p. C. Zinn.

0,564 Grm. Substanz gaben:

1,180 Grm. Kohlensäure = 57,05 p. C. Kohlenstoff.
0,540 „ Wasser = 10,64 „ Wasserstoff.

0,296 Grm. Substanz gaben:

0,630 Grm. Kohlensäure = 58,05 p. C. Kohlenstoff.
0,290 „ Wasser = 10,01 „ Wasserstoff.

Diese Basis wurde in wasserfreiem Weingeist, dem etwas concentrirte Salzsäure zugesetzt war, gelöst, die Chlorverbindung durch Wasser ausgefällt, dieselbe einige Male mit schwachem Weingeist geschüttelt, hierauf in Aether gelöst und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Den Rückstand liess man 24 Stunden lang über Schwefelsäure stehen und stellte ihn zuletzt noch mit etwas Chlorcalcium zusammen. Die Chlorverbindung ergab sich als eine wasserklare, ziemlich dünnflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmen Geruche, schwer löslich in 85-procentigem Weingeist, dagegen leicht in wasserfreiem und Aether; angezündet brennt sie mit hellleuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen Rauches von Zinnoxyd.

Zur Bestimmung des Chlors wurde die Verbindung in absolutem Weingeist gelöst, die Lösung mit Ammoniak zersetzt, hierauf mit Wasser vermischt und so lange auf dem Wasserbade verdünnt, bis der Weingeist und das Ammoniak verflüchtigt waren. Das Oxyd legte sich grösstentheils an die Wandungen des Gefässes an und die Flüssigkeit liess sich dann leicht filtriren. Das Filtrat wurde mit Salpetersäure versetzt und das Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser zog man das Chlorsilber noch mehrere Male mit

Weingeist und zuletzt mit Aether aus, um jede Spur von organischer Substanz zu entfernen.

0,617 Grm. Substanz gaben 0,208 Grm. Chlorsilber = 8,33 p. C. Chlor.

0,829 Grm. Substanz gaben 0,274 Grm. Chlorsilber = 8,20 p. C. Chlor.

Nach diesen Resultaten besteht das *Radikal*, welches dem Oxyde der entsprechenden Chlorverbindung zu Grunde liegt, aus Sn_2Am_4, oder aus:

2 At.	Zinn	118	29,35
4 „	Amyl	284	70,65
		402	100,00

Das *Oxyd* besteht aus $(Sn_2Am_4)O$, oder aus:

			Berechn.	Gefunden.	
2 At.	Zinn	118	28,78	29,33	29,21
40 „	Kohlenstoff	240	58,54	58,05	57,05
44 „	Wasserstoff	44	10,73	10,64	10,01
1 „	Sauerstoff	8	1,95		
		410	100,00		

Die Formel für die *Chlorverbindung* ist: $(Sn_2Am_4)Chl$, oder:

			Berechn.	Gefunden.	
1 At.	Radikal	402	91,89		
1 „	Chlor	35,5	8,11	8,33	8,20
		437,5	100,00		

Dieses Radikal bezeichne ich als *Methstannbiamyl.*

Oben ist angegeben worden, dass, wenn man zu der weingeistigen Lösung des mit Jod gesättigten Radikalgemenges Ammoniak hinzusetzt, ein weisses Pulver gefällt wird. Dasselbe wurde mit Weingeist und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade bis zum Kochen erhitzt, wobei sich ein Theil auf dem Boden des Gefässes in Gestalt einer öligen Flüssigkeit ausschied, welche beim Erkalten erstarrte. Sie wurde in Aether gelöst, die Lösung mit etwas Weingeist vermischt und dieselbe alsdann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schied sich eine fast geruchlose Verbindung in schönen, vollkommen weissen, nadelförmigen Krystallen aus, welche auf dem Wasserbade zu einer öligen Flüssigkeit schmolz. Diese ist in Weingeist schwer löslich, besonders in kaltem, gar nicht löslich in

Wasser, aber leicht in Aether. Die Analyse dieses Salzes wurde in folgender Weise ausgeführt. Dasselbe wurde in Weingeist gelöst, der Lösung etwas Ammoniak zugesetzt und darauf eine grosse Quantität Wasser hinzugefügt. Bei Erwärmung des Ganzen auf dem Wasserbade verflüchtigten sich der Weingeist und das überschüssige Ammoniak. Das ausgeschiedene Oxyd wurde auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt, dem Filtrate etwas Salpetersäure zugesetzt und das Chlor als Chlorsilber gefällt, welches zuletzt noch mit etwas wasserfreiem Weingeiste ausgewaschen wurde.

0,492 Grm. Substanz gaben 0,440 Grm. Oxyd = 89,43 p. C. Oxyd.

0,234 Grm. Chlorsilber = 11,76 p. C. Chlor.

0,290 Grm. Substanz gaben 0,129 Grm. Chlorsilber = 11,00 p. C. Chlor.

0,404 Grm. Substanz gaben:

0,582 Grm. Kohlensäure = 39,28 p. C. Kohlenstoff.
0,276 „ Wasser = 7,59 „ Wasserstoff.

0,532 Grm. Substanz gaben:

0,780 Grm. Kohlensäure = 39,98 p. C. Kohlenstoff.
0,374 „ Wasser = 7,81 „ Wasserstoff.

0,320 Grm. Oxyd gaben 0,178 Grm. Zinnoxyd = 43,87 p. C. Zinn.

0,229 Grm. Oxyd gaben 0,128 Grm. Zinnoxyd = 44,10 p. C. Zinn.

Berechnet man die gefundene Menge des Zinns im Oxyd auf den Zinngehalt der Chlorverbindung, so erhält man die betreffenden Werthe nach den vorhergehenden Resultaten in den Gleichungen:

$$100 : 43{,}87 = 89{,}43 : 39{,}23 \text{ Sn.}$$
$$100 : 44{,}10 = 89{,}43 : 39{,}43 \text{ Sn.}$$

Diese Resultate führen zu dem *Radikale* Sn_2Am_2, oder

2 At. Zinn	118	45,38
2 „ Amyl	142	54,62
	260	100,00

Das *Oxyd* entspricht der Formel: $(Sn_2Am_2)O$, oder:

1 At.	Radikal	260	97,02
1 „	Sauerstoff	8	2,98
		268	100,00

oder:

			Berechn.	Gefunden.	
2 At.	Zinn	118	44,03	43,87	44,10
2 „	Amyl	142	52,99		
1 „	Sauerstoff	8	2,98		
		268	100,00		

Die Formel der *Chlorverbindung* ist: $(Sn_2Am_2)Chl$, oder:

			Berechn.	Gefunden.	
2 At.	Zinn	118	39,93	39,23	39,43
20 „	Kohlenstoff	120	40,60	39,28	39,98
22 „	Wasserstoff	22	7,45	7,59	7,81
1 „	Chlor	35,5	12,02	11,76	11,00
		295,5	100,00		

Demnach ist das Radikal *Methylenstannamyl.*

Die bei Behandlung des weissen Pulvers mit Weingeist und Salzsäure erhaltene Lösung wurde mit Aether vermischt und dann so viel Wasser zugesetzt, dass sich der Aether wieder ausschied. Die ätherische Lösung liess, nachdem sie der freiwilligen Verdunstung überlassen war, eine ölige, etwas gelb gefärbte Masse zurück, welche bei einer Temperatur von etwa 4° erstarrte. Diese wurde in Weingeist gelöst und der Lösung tropfenweise ein wenig Wasser zugesetzt, wodurch sich eine weisse Masse niederschlug. Dasselbe wurde durch Filtriren getrennt, sodann in ätherhaltigem Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhielt Krystalle, welche, wie sich aus der Analyse ergab, der Formel

$$(Sn_2Am_2)Chl$$

entsprachen, nämlich:

0,334 Grm. Substanz gaben 0,154 Grm. Chlorsilber = 11,40 p. C. Chlor.

Die von dem durch Wasser gefällten Salze abfiltrirte Lösung wurde zuerst auf dem Wasserbade und dann unter der Glocke über Schwefelsäure verdunstet. Es blieb eine gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit zurück, welche jedoch bei ungefähr 1 bis 2° zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieses Salz löste sich leicht in Weingeist und

Aether und war geruchlos. Die nach der obigen Angabe ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

0,542 Grm. Substanz gaben 0,404 Grm. Chlorsilber = 18,43 p. C. Chlor.

Mit diesem Chlorgehalte lässt sich keine Formel vereinigen. Daher wurde die Verbindung von Neuem in Weingeist gelöst und durch Zusatz von etwas Wasser abermals ein Theil gefällt. Den gelöst gebliebenen Theil liess man abdunsten und stellte denselben zu diesem Behufe auch längere Zeit unter den Recipienten der Luftpumpe, ehe man die Zusammensetzung des Rückstandes durch die Analyse ermittelte.

0,610 Grm. Substanz gaben 0,500 Grm. Chlorsilber = 20,26 p. C. Chlor.

0,412 Grm. Substanz gaben bei Zersetzung mit Ammoniak:

0,352 Grm. Oxyd = 85,44 p. C. Oxyd.

0,440 Grm. Substanz gaben:

0,610 Grm. Kohlensäure = 37,79 p. C. Kohlenstoff.
0,266 „ Wasser = 6,72 „ Wasserstoff.

0,440 Grm. Oxyd gaben 0,224 Grm. Zinnoxyd = 40,15 p. C. Zinn.

Demnach enthält die Chlorverbindung 34,20 p. C. Zinn, denn 100 : 40,15 = 85,44 : 34,20.

Nach diesen Resultaten besteht das *Radikal* der genannten Verbindung und des Oxydes aus SnAm; oder:

1 At.	Zinn	59	43,86
1 „	Amyl	71	56,14
		130	100,00

Die Formel für das *Oxyd* ist (SnAm)O oder:

			Berechn.	Gefund.
1 At.	Zinn	59	42,75	40,15
1 „	Amyl	71	51,44	
1 „	Sauerstoff	8	5,81	
		138	100,00	

Die *Chlorverbindung* besteht aus (SnAm)Chl, oder:

			Berechn.	Gefund.
1 At.	Zinn	59	35,65	34,20
10 „	Kohlenstoff	60	36,25	37,79
11 „	Wasserstoff	11	6,65	6,72
1 „	Chlor	35,5	21,45	20,26
		165,5	100,00	

Die Differenz der gefundenen Chlorquantität mit der Berechnung rührt ohne Zweifel daher, dass in dieser Verbindung noch eine kleine Menge (Sn_2Am_2)Chl vorkam, daher auch der grössere Kohlenstoffgehalt, den die Analyse ergab. Ich nenne dieses Radikal *Stannamyl.*

Da die Trennung der Radikale SnAm und Sn_2Am_2 in ihren Chlorverbindungen nur sehr schwierig auszuführen ist, namentlich dem Chlormethylenstannamyl immer Chlorstannamyl in kleiner Menge beigemischt ist, so erreicht man diesen Zweck leichter durch Schwefelsäure. Dieselbe giebt nämlich mit dem Stannamyloxyd eine in Weingeist unlösliche Verbindung, während sie mit dem Methylenstannamyloxyd ein in Weingeist lösliches Salz bildet. Später wurde von dieser Trennungsmethode Gebrauch gemacht.

Aus dieser Untersuchung geht also hervor, dass in der kalten weingeistigen Lösung drei Radikale enthalten waren, nämlich:

Stannamyl: SnAm,
Methylenstannamyl: Sn_2Am_2, und
Methstannbiamyl: Sn_2Am_4.

II. Untersuchung der aus der heissen weingeistigen Lösung während des Erkaltens abgeschiedenen Masse.

Die aus der heissen weingeistigen Lösung nach dem Erkalten ausgeschiedene Masse hatte die Consistenz eines dicken Oeles und eine gelbe Farbe; ihr Geruch war nur unbedeutend. In kaltem Weingeist ist sie nur schwierig löslich, aber leicht löslich in Aether. Salpetersaures Silberoxyd bringt in der weingeistigen Lösung momentan einen Niederschlag von Silber hervor. Beim Auflösen in Aether bleibt ein weisses Pulver zurück. Die ätherische Lösung wurde abfiltrirt und zu derselben so lange Jod hinzugesetzt, bis sie damit schwach gesättigt war. Sie wurde nun mit etwas Weingeist vermischt und der Aether abdestillirt. Die rückständige weingeistige Lösung versetzte man mit Ammoniak und ein wenig Kalilauge und fügte eine grosse Portion Wasser hinzu. Es schied sich hierbei eine schmierige, ölige Masse aus, welche man, nachdem sie einige Male mit Wasser abgewaschen worden war, in

kaltem Weingeist löste; doch schied sich ebenfalls eine kleine Menge eines weissen Pulvers ab. Die weingeistige Lösung wurde auf dem Wasserbade und dann unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Es blieb eine zähe, schmierige Masse zurück, welche an den Fingern wie Terpenthin klebte.

0,251 Grm. dieser Substanz gaben 0,118 Grm. Zinnoxyd = 37,10 p. C. Zinn.

Dieselbe löste man in Weingeist, setzte dann etwas starke Salzsäure hinzu und fällte durch ein wenig Wasser einen Theil des Aufgelösten, der sich wiederum schmierig ausschied. Das Gefällte wurde einige Male mit Wasser ausgewaschen und die weingeistige Lösung desselben durch Ammoniak zersetzt, wodurch sich ein weisses Pulver ausschied, welches mit Aether ausgewaschen und wieder in Weingeist unter Zusatz einer kleinen Quantität Salzsäure gelöst wurde. Die durch Wasser ausgeschiedene, mit solchem mehrmals ausgewaschene und abermals in Weingeist gelöste Verbindung hinterliess nach der freiwilligen Verdunstung Krystalle von Chlormethylenstannamyl =

$(Sn_2Am_2)Chl.$

0,334 Grm. Substanz gaben 160 Grm. Chlorsilber = 11,85 p. C. Chlor.

Die weingeistige Lösung, aus welcher die obengenannte Verbindung durch etwas Wasser ausgefällt wurde, vermischte man mit Ammoniak, wodurch sich wiederum eine kleine Quantität des weissen Oxydes ausschied. Man filtrirte hierauf, setzte dem Filtrate Wasser hinzu und verflüchtigte den Weingeist und das Ammoniak durch Erwärmen. Man gewann so eine schmierige Masse, welche sich auf dem Boden und an den Wandungen des Glasgefässes anlegte. Dieselbe wurde nochmals in Weingeist aufgelöst, die Lösung filtrirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Es blieb nun eine zähe, durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Masse zurück, welche sich sowohl in Weingeist als Aether leicht löste und in diesem Zustande stark alkalisch reagirte. Durch die Analyse erhielt man folgende Resultate:

0,312 Grm. Substanz gaben 0,137 Grm. Zinnoxyd = 34,64 p. C. Zinn.

0,260 Grm. Substanz gaben 0,116 Grm. Zinnoxyd = 35,21 p. C. Zinn.

0,402 Grm. Substanz gaben:

0,772	Grm. Kohlensäure	=	52,36 p. C.	Kohlenstoff.
0,344	„ Wasser	=	9,51 „	Wasserstoff.

Dieses Oxyd wurde mit Weingeist und Salzsäure behandelt und die salzsaure Verbindung durch Wasser ausgefällt. Sie schied sich in Gestalt einer öligen, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit aus; jedoch blieb noch eine nicht unbedeutende Menge in der wässrigen Lösung zurück, welche durch Aether ausgezogen wurde. Die durch Wasser gefällte Substanz wurde mit Wasser einige Male ausgewaschen, in Aether gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmen Geruche zurück, welche sich leicht in Weingeist und Aether, dagegen nicht in Wasser löste. Vor der Analyse trocknete man dieselbe erst längere Zeit über Schwefelsäure unter der Luftpumpe. Die Elementaranalyse selbst ist nur schwierig auszuführen, da die Verbindung die Eigenschaft besitzt, in der Wärme zu explodiren; ohne Zweifel, indem sich Chlorzinn bildet. Wenn man daher die Verbrennung nicht mit der grössten Vorsicht leitet, so wird das Kupferoxyd fast immer in die Chlorcalciumröhre geschleudert; ja, einige Male war die Explosion so heftig, dass die Verbrennungsröhre zersprang. Man darf daher nicht viel Substanz zur Analyse verwenden; nur eine gelang in der Regel von dreien, die unternommen wurden. Die Chlorbestimmung wurde auf die Weise vorgenommen, dass die weingeistige Lösung der Verbindung mit Ammoniak und viel Wasser vermischt wurde. Nachdem der Weingeist und das Ammoniak wiederum in der Wärme waren verflüchtigt worden, filtrirte man die Lösung von dem ausgeschiedenen Oxyde ab, welches sich am Boden und an den Wandungen des Gefässes abgesetzt hatte und fällte das Chlor als Chlorsilber.

0,404 Grm. Substanz gaben 0,148 Grm. Chlorsilber = 9,06 p. C. Chlor.

0,610 Grm. Substanz gaben 0,232 Grm. Chlorsilber = 9,41 p. C. Chlor.

0,358 Grm. Substanz gaben:

0,621 Grm. Kohlensäure = 47,31 p. C. Kohlenstoff.
0,334 „ Wasser = 10,36 „ Wasserstoff.

Substituirt man in der Chlorverbindung das Chlor durch Sauerstoff, so berechnet sich der Zinngehalt für die ersten aus der Analyse des Oxydes zu 32,04 p. C. und 32,56 p. C. Nach diesen Resultaten ist die Formel des *Radikals*: Sn_2Am_3, oder:

2 At.	Zinn	118	35,65
3 „	Amyl	213	64,35
		331	100,00

Das *Oxyd* besteht aus: $(Sn_2Am_3)O$, oder aus:

			Berechn.	Gefunden.	
2 At.	Zinn	118	34,80	34,64	35,21
30 „	Kohlenstoff	180	53,09	52,36	
33 „	Wasserstoff	33	9,74	9,51	
1 „	Sauerstoff	8	2,37		
		339	100,00		

Formel der *Chlorverbindung*: $(Sn_2Am_3)Chl$, oder:

			Berechn.	Gefunden.	
2 At.	Zinn	118	32,19	32,04	32,56
30 „	Kohlenstoff	180	48,83	47,31	
33 „	Wasserstoff	33	9,31	10,36	
1 „	Chlor	35,5	9,67	9,06	9,41
		366,5	100,00		

Die Ausscheidungen aus der heissen, weingeistigen Lösung waren demnach ein Gemenge von Sn_2Am_2 und Sn_2Am_3, welches letztere Radikal ich *Methstannamyl* benenne.

III. Untersuchung des dunkelroth gefärbten, harzigen Radikalgemenges, welches sich aus der ersten, mit Weingeist vermischten ätherischen Lösung während des Abdestillirens des Aethers abscheidet.

Das aus der ursprünglichen, mit Weingeist versetzten ätherischen Lösung während des Destillirens abgeschiedene, rothe Radikalgemenge hatte ganz das Ansehen eines rothgefärbten Harzes. Das erstere schmilzt leicht in der Wärme, brennt mit heller Flamme unter starker Entwickelung eines weissen Rauches von Zinnoxyd, wird von Sal-

petersäure mit grosser Heftigkeit oxydirt, ist in Weingeist fast unlöslich, löst sich jedoch sehr leicht in Aether mit tiefrother Farbe auf. Bei der Lösung bleibt noch ein gelb gefärbtes Pulver zurück, welches aber nach längerem Liegen an der Luft weiss wird. Die von demselben abfiltrirte Lösung wurde mit wasserfreiem Weingeist vermischt; es schied sich ein ziegelmehlfarbiges Pulver ab, welches zu einer harzigen, rothen Masse zusammenbackte. Die darüberstehende Flüssigkeit hatte eine rothgelbe Farbe. Zu derselben wurde nach und nach Wasser hinzugesetzt, wodurch eine gelbgefärbte, schmierige Masse sich absetzte, während die ätherisch-weingeistige wässrige Lösung sich vollständig entfärbte. Die folgende Untersuchung umfasst daher:

1. die Analyse des gelben Pulvers;
2. die Bestimmung der durch Weingeist abgeschiedenen rothen, harzigen Substanz;
3. die Analyse der durch Wasser ausgeschiedenen Stoffe.

1. *Analyse des gelben Pulvers.*

Dieses Pulver, welches nach längerem Liegen an der Luft eine weisse Farbe annahm, hinterliess beim Auflösen in Weingeist, dem etwas Salzsäure beigesetzt wurde, eine kleine Menge eines gelb gefärbten Körpers. Die Lösung selbst zersetzte man durch Ammoniak, setzte hierauf viel Wasser zu und vertrieb durch Erwärmung den Weingeist und das Ammoniak. Es schied sich ein blendend weisses, lockeres Pulver ab, welches getrocknet und dann mit Weingeist und etwas Schwefelsäure in der Wärme behandelt wurde. Hierbei blieb ein Theil ungelöst, indess ein anderer sich löste. Der ungelöste Theil wurde auf einem Filter einige Male mit Weingeist, dann mit Wasser, wieder mit Weingeist und zuletzt mit Aether ausgewaschen und dann getrocknet. Er stellte ein schneeweisses Pulver dar. Zur Bestimmung der Schwefelsäure digerirte man das Salz mit Weingeist und Ammoniak, sammelte das ausgeschiedene Oxyd auf einem Filter und fällte die Schwefelsäure aus dem mit etwas Salzsäure versetzten Filtrat.

0,500 Grm. Substanz gaben 0,319 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,90 p. C. Schwefelsäure.

0,520 Grm. Substanz gaben 0,333 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,98 p. C. Schwefelsäure.

Das Oxyd dieses Salzes wurde bei 100° ausgetrocknet und das Zinn auf die oben angegebene Weise bestimmt.

0,371 Grm. Substanz gaben 0,200 Grm. Zinnoxyd = 42,53 p. C. Zinn.

Diese Resultate stimmen mit der *Formel* (SnAm)O für das *Oxyd* und (SnAm) O, SO_3 für das schwefelsaure Salz oder:

Oxyd.

		Berechn.	Gefund.
1 At. Zinn	59	42,75	42,53
1 „ Amyl	71	51,45	
1 „ Sauerstoff	8	5,80	
	138	100,00	

Schwefelsaures Salz.

		Berechn.	Gefunden.	
1 At. Zinn	59	33,15		
1 „ Amyl	71	31,89		
1 „ Sauerstoff	8	4,49		
1 „ Schwefelsäure	40	22,47	21,90	21,98
	178	100,00		

Das schwefelsaure Salz, welches sich in Weingeist löste, wurde durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt; es schied sich als eine zähe Masse aus, welche nach einiger Zeit erhärtete und zu Pulver gerieben werden konnte. Man wusch es hierauf mehrere Male mit Wasser aus, löste es in absolutem Weingeist und verdunstete die Lösung. Das Salz trocknete zu einer durchsichtigen Masse ein, die nach dem vollständigen Austrocknen ebenfalls leicht zerreiblich war.

0,590 Grm. Substanz gaben 0,226 Grm. schwefelsauren Baryt = 13,14 p. C. Schwefelsäure.

0,450 Grm. Oxyd dieses Salzes gaben 0,250 Grm. Zinnoxyd = 43,82 p. C. Zinn.

Diese Resultate stimmen für die *Formel* (Sn_2Am_2)O für das *Oxyd*; nämlich:

		Berechn.	Gefund.
2 At. Zinn	118	44,03	43,82
2 „ Amyl	142	52,99	
1 „ Sauerstoff	8	2,98	
	268	100,00	

Das *schwefelsaure Salz dieses Oxydes* entspricht demnach der *Formel:* $(Sn_2Am_2)O,SO_3$ oder:

				Berechn.	Gefund.
2	At.	Zinn	118	38.31	
2	„	Amyl	142	46,11	
1	„	Sauerstoff	8	2,59	
1	„	Schwefelsäure	40	12,99	13,14
			308	100,00	

2. *Bestimmung der durch Weingeist ausgeschiedenen rothen harzigen Substanz.*

Das aus der ätherischen Lösung durch Weingeist gefällte harzige Radikalgemenge wurde in Aether gelöst, die Lösung reducirte Silbersalz momentan; sie wurde mit Jod gesättigt und hierauf mit einer weingeistigen Ammoniaklösung geschüttelt. Es schied sich ein weisses Pulver aus, welches abfiltrirt, mit Aether gewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet wurde. Dieses Pulver war ein Gemenge von (SnAm)O und von $(Sn_2Am_2)O$; dasselbe behandelte man mit Weingeist und etwas Schwefelsäure und verfuhr dabei im Speziellen wie oben.

0,500 Grm. des in Weingeist unlöslichen Salzes gaben:
0,315 Grm. schwefelsauren Baryt = **21,62** p. C. Schwefelsäure.

0,699 Grm. des in Weingeist löslichen Salzes gaben:
0,267 Grm. schwefelsauren Baryt = **13,11** p. C. Schwefelsäure.

Die von dem Niederschlage abfiltrirte, mit Ammoniak versetzte ätherische Lösung hatte anfangs eine schwach gelbe Farbe; nach einiger Zeit aber trat vollständige Entfärbung ein. Sie wurde mit Wasser und Salzsäure geschüttelt und von der abgeschiedenen ätherischen Lösung der Aether abdestillirt; hierbei blieb eine terpenthinartige, bernsteingelbe Masse zurück.

0,510 Grm. Substanz gaben **0,316** Grm. Chlorsilber = **15,32** p. C. Chlor.

0,316 Grm. Substanz gaben **0,200** Grm. Chlorsilber = **15,65** p. C. Chlor.

Die Chlorbestimmung geschah ganz in der schon angegebenen Weise, indem man die Verbindung in Weingeist löste und durch Ammoniak zersetzte. Diese Ver-

bindung wurde hierauf in der weingeistigen Lösung mit etwas Kalilauge geschüttelt; es schied sich eine zähe Masse aus, welche sich an die Wandungen des Glases anlegte. Nach längerem Auswaschen in Wasser löste man dieselbe in Aether und verdunstete die alkalisch reagirende Lösung. Es hinterblieb ein durchsichtiger, zäher, beinahe fester und geruchloser Rückstand, welcher sich in Weingeist schwer, in Aether dagegen leicht löste.

0,303 Grm. dieses Oxydes gaben 0,227 Grm. Zinnoxyd = 59,10 p. C. Zinn.

0,290 Grm. dieses Oxydes gaben 0,216 Grm. Zinnoxyd = 58,75 p. C. Zinn.

Hieraus ergiebt sich für das *Radikal* eine Zusammensetzung von Sn_2Am oder:

2 At. Zinn	118	62,41
1 „ Amyl	71	37,58
	189	100,00

Somit entspricht das *Oxyd* der Formel $(Sn_2Am)O$ oder:

		Berechn.	Gefunden.	
2 At. Zinn	118	59,89	59,10	58,75
1 „ Amyl	71	36,04		
1 „ Sauerstoff	8	4,06		
	197	100,00		

Für die *Chlorverbindung:* $(Sn_2Am)Chl$ oder:

		Berechn.	Gefunden.	
2 At. Zinn	118	52,56		
1 „ Amyl	71	31,63		
1 „ Chlor	35,5	15,81	15,32	15,65
	224,5	100,00		

Das Radikal Sn_2Am nenne ich *Bistannamyl.* Demnach besteht das ganze Gemenge aus den Radikalen: Sn_2Am, $SnAm$, Sn_2Am_2.

3. *Analyse der durch Wasser ausgefällten Substanz.*

Die durch Wasser ausgefällte Substanz wurde in Aether gelöst. Die Lösung reducirte ebenfalls salpetersaures Silberoxyd; sie wurde mit Jod gesättigt, mit etwas Weingeist vermischt und hierauf der Aether abdestillirt. Die zurückgebliebene weingeistige Lösung schüttelte man mit Ammoniak, wodurch sich ein weisses Pulver niederschlug.

Letzteres wurde in Weingeist und Salzsäure gelöst, aus der Lösung die salzsaure Verbindung durch Wasser gefällt, ausgewaschen, dann wieder in Weingeist gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Man erhielt als Rückstand Krystalle, welche schon nach dem äusseren Ansehen der Formel $(Sn_2Am_2)Chl$ entsprachen.

0,300 Grm. Substanz gaben 0,140 Grm. Chlorsilber = 11,55 p. C. Chlor.

Die von dem Pulver abfiltrirte weingeistige und ammoniakalische Lösung wurde mit etwas Salzsäure übersättigt, mit Aether vermischt und durch einen grossen Zusatz von Wasser die ätherische Lösung der Chlorverbindung abgeschieden. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit zurück, welche man in Weingeist löste und die Verbindung dann durch Wasser ausfällte. Dieselbe wurde mit Wasser ausgewaschen, dann längere Zeit unter der Luftpumpe stehen gelassen und zuletzt mit Chlorcalcium in Berührung gebracht.

0,428 Grm. Substanz gaben 0,210 Grm. Chlorsilber = 12,14 p. C. Chlor.

0,394 Grm. Substanz gaben:

0,674	Grm.	Kohlensäure	= 46,65	p. C.	Kohlenstoff.
0,360	„	Wasser	= 10,15	„	Wasserstoff.

Aus diesen Resultaten liess sich keine Formel berechnen. Daher löste man die Verbindung wiederum in Weingeist und fällte durch tropfenweises Zugiessen von Wasser einen Theil derselben, welcher sich als schmierige Masse ausschied, aber binnen Kurzem beinahe fest wurde. Aus der weingeistigen Lösung dieser Masse erhielt man Krystalle von $(Sn_2Am_2)Chl$. Denjenigen Theil, welcher nach dem Zusatz von Wasser noch gelöst blieb, mischte man mit Aether, schied alsdann die ätherische Lösung durch Wasser aus, verdunstete dieselbe erst in dem Wasserbade und hierauf unter der Luftpumpe und stellte den Rückstand zuletzt noch mit etwas Chlorcalcium zusammen.

0,436 Grm. Substanz gaben 0,197 Grm. Chlorsilber = 11,18 p. C. Chlor.

0,283 Grm. Substanz gaben:

0,486 Grm. Kohlensäure = 46,82 p. C. Kohlenstoff.

0,240 „ Wasser = 9,42 „ Wasserstoff.

Ohne Zweifel ist auch dieser Verbindung noch eine kleine Menge $(Sn_2Am_2)Chl$ beigemengt gewesen; doch stimmen die Resultate wenigstens ziemlich genau für $(Sn_2Am_3)Chl$: oder:

				Berechn.	Gefund.
2	At.	Zinn	118	32,20	
30	„	Kohlenstoff	180	49,11	46,82
33	„	Wasserstoff	33	9,00	9,42
1	„	Chlor	35,5	9,69	11,18
			366,5	100,00	

Hieraus folgt, dass die Substanz, welche durch Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt wurde, ein Gemenge war von Sn_2Am_2 und Sn_2Am_3.

Das ganze Radikalgemenge, welches also aus der ursprünglichen, mit Weingeist versetzten, ätherischen Lösung, nachdem der Aether abdestillirt worden war, sich ausschied, besteht demnach aus den Radikalen:

Sn_2Am.

$SnAm$.

Sn_2Am_2.

Sn_2Am_3.

Die Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser das zuletzt genannte Radikalgemenge ausgeschieden wurde, enthielt nur noch Spuren von Radikalgemengen aufgelöst; denn durch salpetersauses Silberoxyd war kaum noch die Spur eines Niederschlages von metallischem Silber zu erhalten.

Zu den genannten Radikalen muss nun noch dasjenige hinzugerechnet werden, welches der Formel Sn_2Am_4 entspricht und Methstannbiamyl genannt worden ist, woraus dann folgt, dass durch die Untersuchung im Ganzen 5 verschiedene Zinnamylradikale aufgefunden werden konnten. Was das relative Verhältniss betrifft, in welchem diese Radikale entstehen, so bilden sich in grösster Menge Sn_2Am_2 und Sn_2Am_3; diesen folgt SnAm und hierauf erst Sn_2Am und Sn_2Am_4.

Will man eine Trennung der Radikale vornehmen in der Absicht, die verschiedenen Verbindungen derselben darzustellen, so kann man einige Methoden in Anwendung bringen, welche schneller zum Ziele führen, als der bereits beschriebene Weg. Von diesen sollen einige hier in der Kürze noch mitgetheilt werden.

Erstens. Die ätherische Lösung des Radikalgemenges, welches bei der Extraction der durch Einwirkung von Jodamyl auf Zinnnatrium erhaltenen Masse gewonnen wird, wird mit Weingeist vermischt und der Aether abdestillirt. Nach dem Erkalten wird die weingeistige Lösung von dem Ausgeschiedenen getrennt, mit Jod gesättigt und durch Aether die Verbindung von $(Sn_2Am_4)Jd$ ausgezogen. Das Radikal dieser Verbindung nämlich bleibt vollständig in der weingeistigen Lösung zurück. Die ausgeschiedene Masse wird nun in Aether gelöst, die ätherische Lösung mit Jod gesättigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand in absolutem Weingeist gelöst. Man schüttelt nun die weingeistige Lösung in etwas Kalilauge, die man jedoch nicht in zu grossem Ueberschuss anwendet, wodurch eine weisse, salbenartige Masse ausgefällt wird. Diese ist ein Gemenge von $(Sn_2Am)O$, $(Sn_2Am_2)O$ und $(SnAm)O$, während im Weingeist grösstentheils das Oxyd von Sn_2Am_3 gelöst bleibt. Jedoch findet sich von diesem Oxyde auch noch ein Theil in dem genannten Absatze. Der Niederschlag wird jetzt von dem Gelösten getrennt und mit Aether behandelt. $(SnAm)O$ und $(Sn_2Am_2)O$ bleiben ungelöst, während sich $(Sn_2Am)O$ und $(Sn_2Am_3)O$ in Aether lösen.

Die Trennung des ungelösten Oxydgemenges geschieht, wie bereits oben angegeben, am besten durch Schwefelsäure. Hat man jedoch eine nicht zu geringe Quantität, so kann man die beiden Oxyde auch in Weingeist und etwas Salzsäure lösen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisirt dann zuerst $(Sn_2Am_2)Chl$ heraus. Von dem in Aether gelösten Theile wird der Aether abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Weingeist behandelt, welcher $(Sn_2Am)O$ grösstentheils ungelöst lässt, während sich $(Sn_2Am_3)O$ in demselben löst.

Hat man nun die Oxyde, so bietet die Darstellung der Salze keine weiteren Schwierigkeiten dar. Eine vollständige Trennung ist jedoch kaum auszuführen, wenn man nicht mit ziemlich grossen Quantitäten arbeitet. Der Grund liegt darin, dass selbst die Oxyde (SnAm)O und (Sn_2Am_2)O in Weingeist nicht ganz unlöslich sind. Das Gleiche gilt auch von der Löslichkeit des Oxydes (Sn_2Am)O, so dass sich immer den einzelnen Radikalen kleine Mengen der anderen beimischen, weshalb stets wieder neue Trennungen vorgenommen werden müssen. Am leichtesten und reinsten erhält man die beiden erstgenannten Verbindungen (SnAm)O und (Sn_2Am_2)O und eben so diejenige von (Sn_2Am_4)O. Dagegen ist die Darstellung des reinen Oxydes von (Sn_2Am_3)O mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, weil dasselbe die anderen aufzulösen vermag.

Sättigt man die ursprüngliche, ätherische Lösung sogleich mit Jod und lässt man dieselbe längere Zeit stehen, so scheiden sich, besonders in der Kälte, kleine weisse Krystalle aus, welche aus Weingeist umkrystallisirt werden können. Dieselben schmelzen sehr leicht und fühlen sich fettig an wie Butter; von diesen jedoch erhielt ich nur so kleine Mengen, dass eine ausführliche Analyse unmöglich war; das Material reichte nur hin zu einer Jod- und Zinnbestimmung.

0,285 Grm. Substanz gaben 0,080 Grm. Zinnoxyd = 22,27 p. C. Zinn.

0,495 Grm. Substanz gaben 0,217 Grm. Jodsilber = 23,68 p. C. Jod.

Diese Resultate stimmen zu der *Formel* (Sn_2Am_4)Jd, oder:

			Berechn.	Gefund.
2 At.	Zinn	118	22,12	22,27
4 „	Amyl	284	53,68	
1 „	Jod	127	24,01	23,68
		529		

Zweitens. Man lässt die ätherische Lösung des gesammten Radikalgemenges, der man etwas Weingeist zusetzt, an der Luft langsam verdunsten. Indem sich die Radikale nach und nach oxydiren, scheiden sich die Oxyde von SnAm und Sn_2Am_2 allmählich aus, indess die anderen

in der weingeistigen Lösung zurückbleiben. Die Lösung wird hierauf verdunstet und der Rückstand wiederum mit Weingeist behandelt, welcher die Oxyde von Sn_2Am_3 und Sn_2Am_4 löst, dasjenige von Sn_2Am hingegen grösstentheils hinterlässt. Da sich die beiden ersteren nun fast gleich verhalten, so ist die Trennung derselben kaum auszuführen; nur die entsprechenden Chlorverbindungen lassen sich in folgender Weise scheiden. Man sättigt die weingeistige Lösung der Oxyde mit Salzsäure; setzt man dann tropfenweise Wasser hinzu, so scheidet sich im Anfange die Verbindung $(Sn_2Am_3)Chl$ fast ganz rein aus, während die Verbindung $(Sn_2Am_4)Chl$ selbst in wässrigem Weingeist ziemlich leicht löslich ist.

Es bleibt mir noch übrig, einige Worte über die Eigenschaften der Radikale und deren Verbindungen hinzuzufügen, wobei ich jedoch bemerke, dass die specielle Untersuchung so viel Material in Anspruch nahm, dass mir eine weitere Verfolgung des Gegenstandes, eine nähere Erforschung der einzelnen Verbindungen, nur in sehr beschränkter Weise noch möglich war, weshalb auch der wesentliche Zweck dieser Abhandlung kein anderer sein kann, als die Feststellung der Radikale, welche durch Einwirkung des Jodamyls auf Zinnnatrium gebildet werden. Das Studium der Verbindungen, welche jene zu bilden vermögen, muss daher einer zweiten Arbeit vorbehalten bleiben. Wie aus einer allgemeinen Uebersicht über die Zusammensetzung dieser Radikale hervorgeht, correspondiren dieselben zum Theil denen, welche das Zinn mit dem Aethyl bildet. Nur konnte bei der Einwirkung des Jodamyls auf das Zinnnatrium kein dem *Aethstannäthyl* entsprechendes Radikal = Sn_4Am_5 aufgefunden werden; dafür aber trat hier ein neues auf, nämlich dasjenige von der *Formel* Sn_2Am_4, von dem die Reihe der Stannäthyle kein correscondirendes Glied bis jetzt besitzt.

Die bis jetzt erhaltenen einzelnen Radikale sind:

Das Radikal:	Sn_2Am	Bistannamyl,
„ „	$SnAm$	Stannamyl,
„ „	$Sn.Am_2$	Methylenstannamyl,
„ „	Sn_2Am_3	Methstannamyl und
„ „	Sn_2Am_4	Methstannbiamyl.

Im Allgemeinen erscheinen sämmtliche Radikale als fettartige, schmierige Massen, welche in Wasser unlöslich sind, sich dagegen mit Leichtigkeit in Aether lösen. Was ihre Löslichkeit in Weingeist betrifft, so ist dieselbe um so geringer, je mehr die Radikale Zinn enthalten: so ist das Bistannamyl wahrscheinlich ganz unlöslich in Weingeist, sehr schwer löslich sind jedenfalls Stannamyl und Methylenstannamyl, denn diese scheiden sich gemeinschaftlich mit dem erstgenannten schon aus der mit Weingeist versetzten ätherischen Lösung des ganzen Radikalgemenges während des Abdestillirens des Aethers fast vollständig aus. Leichter löslich als die vorhergehenden Radikale ist das Methstannamyl und noch mehr das Methstannbiamyl, welche beide auch nach dem Erkalten des Weingeistes noch vollständig in demselben gelöst bleiben. Die zwei letztgenannten Radikale haben eine schwachgelbe Farbe, während diejenige des Gemenges der drei ersteren tief rothbraun erscheint. Ich kann nicht entscheiden, ob diese Färbung sämmtlichen drei Radikalen zukommt, vermuthe jedoch, dass sie wesentlich nur dem Bistannamyl angehört.

An der Luft verhalten sich diese Radikale ziemlich indifferent, rauchen nicht und nehmen noch viel weniger Sauerstoff unter Entzündung auf; sie schliessen sich in dieser Beziehung vollständig an die Stannäthyle an. Auch besitzen sie keinen besonders hervortretenden Geruch, reibt man aber ein wenig von den verschiedenen Substanzen zwischen den Fingern, so bemerkt man einen widerlichen, schwer zu bezeichnenden Geruch, welcher an denjenigen sehr erinnert, welchen man beobachtet, wenn man Zinn zwischen den Fingern längere Zeit reibt. Bringt man die Radikale mit rauchender Salpetersäure zusammen, so

werden sie mit grosser Heftigkeit oxydirt, wobei gewöhnlich eine starke Verpuffung und ein Umherspritzen der Masse stattfindet; eine Entzündung tritt hierbei in der Regel nicht ein. Lässt man die ätherische oder weingeistige Lösung an der Luft freiwillig verdunsten, so findet eine sehr rasche Absorption des Sauerstoffs statt, welche sich augenblicklich daran zeigt, dass sich die Lösung, besonders wenn sich in derselben Stannamyl und Methylenstannamyl befinden, sogleich unter Absatz eines weissen Pulvers trübt. Die rothgefärbte Lösung entfärbt sich im gleichen Verhältniss, woraus hervorgeht, dass auch diese Farbe nur den Radikalen, wahrscheinlich nur dem Bistannamyl eigenthümlich ist. Bringt man diese Radikale mit den Salzbildern zusammen, so findet eine äusserst heftige Reaction statt; lässt man z. B. Brom tropfenweise auf das Radikalgemenge fallen, so ist die Einwirkung mit einer sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung verbunden. Eine solche bemerkt man auch, wenn man einer sehr concentrirten ätherischen Lösung dieser Verbindungen eine weingeistige Lösung von Jod oder Brom zusetzt; bei hinreichendem Zusatz geräth alsdann die ganze Masse ins Kochen. Dabei verschwindet die Farbe, sowohl des Radikals als auch des Haloids. Die Oxyde sämmtlicher Radikale stehen bezüglich der Verwandtschaft dem Ammoniak nach; denn sie können durch dasselbe aus ihren Verbindungen ausgeschieden werden. Dagegen reagiren die Lösungen stark alkalisch und bläuen rothes Lakmuspapier ganz ähnlich wie die Alkalien selbst. Ein erheblicher Unterschied zwischen den Stannamylen und Stannäthylen besteht darin, dass fast sämmtliche Verbindungen der ersteren und namentlich diejenigen mit den Haloiden, geruchlos erscheinen, während bekanntlich die Verbindungen des Meth- und Aethstannäthyls mit den Salzbildern durch einen intensiven Geruch sich auszeichnen, welcher nur von wenigen Körpern übertroffen wird. Auch dadurch sind die Stannamyle charakterisirt, dass sie viel weniger Neigung haben, krystallisirbare Verbindungen zu bilden, da allein den Haloidverbindungen des Methylenstannamyls diese Fähigkeit zukommt. Endlich sind sämmtliche Radikale

der letzteren Gruppe nicht flüchtig und das Gleiche gilt auch von allen Verbindungen, welche dieselben zu bilden vermögen.

Das Bistannamyl (Sn_2Am). *Das Oxyd* dieses Radikales stellt eine terpenthinartige, in der Kälte spröde, vollkommen durchsichtige Masse dar, welche in absolutem Weingeist nur schwer, dagegen leicht in einer Mischung von Aether und Weingeist oder in reinem Aether löslich ist. *Die Chlorverbindung* ist ebenfalls eine dicke, durchsichtige, in Aether und Weingeist lösliche Masse; in gleicher Form erscheint auch das *schwefelsaure Salz.*

Das Stannamyl (SnAm). *Das Oxyd* des Stannamyls stellt ein blendend weisses, amorphes, ganz geruchloses Pulver dar, welches in Aether beinahe gänzlich unlöslich ist; von kochendem Weingeist jedoch wird er in geringer Menge aufgenommen; die Lösung reagirt schwach alkalisch. *Das Chlorstannamyl* erscheint bei einer Temperatur von 15—20° und darüber in Gestalt eines dicken, durchsichtigen Oeles, welches aber bei 4 oder 5° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dasselbe besitzt einen sehr schwachen, kampherähnlichen Geruch, fühlt sich fettartig an und brennt mit heller Flamme, deren Saum eine grüne Färbung zeigt. In Weingeist und Aether ist diese Verbindung leicht löslich. *Das schwefelsaure Salz* stellt ein weisses, amorphes Pulver dar, welches in Wasser und Aether vollkommen unauflöslich ist und auch von Weingeist nur in höchst geringer Menge aufgenommen wird.

Das Methylenstannamyl (Sn_2Am_2). *Das Oxyd* dieses Radikales gleicht vollkommen dem des vorhergenannten, so dass beide dem äusseren Ansehen nach nicht zu unterscheiden sind. *Die Chlorverbindung* krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in deutlichen, säulenförmigen Krystallen heraus. Sie besitzt einen etwas stärkeren Geruch als die vorigen und unterscheidet sich wesentlich von dem *Chlorstannamyl* durch ihre schwierigere Löslichkeit in Weingeist, weshalb auch beide in dieser Form von einander getrennt werden können. Die erstere schmilzt bei etwa 70° zu einer öligen Flüssigkeit, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. *Das schwefelsaure Salz* trocknet, wenn

es aus der weingeistigen Lösung durch Abdampfen erhalten wird, zu einer amorphen, vollkommen durchsichtigen Masse ein, die sich durch Reiben in ein blendend weisses Pulver verwandelt; doch legt sich dasselbe gleich einem Harze an die Wandungen der Reibschale und an das Pistill fest an, Dieses Salz ist in Weingeist leicht löslich; schlägt man es aus der weingeistigen Lösung durch Wasser nieder, so erhält man es als ein flockiges, weisses Pulver. Letzteres backt bei ungefähr 100° zu einer harzigen Masse zusammen. Setzt man daher zu der obigen Lösung kochendes Wasser, so scheidet sich die Verbindung in Gestalt eines harzigen Klumpens aus, welcher aber nach dem Erkalten vollständig erhärtet.

Methstannamyl (Sn_2Am_3). *Das Oxyd* dieses Radikals ist eine dickölige, durchsichtige Masse. Dasselbe erhält man leicht, wenn man die ätherische Lösung der Chlorverbindung mit ein wenig einer weingeistigen Kalilösung schüttelt und dann viel Wasser zusetzt, wodurch sich die ätherische Lösung des Oxydes ausscheidet. Dieses nun bleibt nach dem Verdunsten des Aethers rein zurück.

Die Chlorverbindung stellt ein schwach gelbgefärbtes, durchsichtiges, in Wasser unlösliches Oel dar, welches in Weingeist leicht löslich ist und durch Wasser wiederum ausgefällt werden kann. *Das schwefelsaure Salz* erhält man am besten, wenn man zu der weingeistigen Lösung des Oxydes etwas Schwefelsäure zufügt und dann die Verbindung durch Wasser ausfällt. Nachdem man dieselbe einige Male mit Wasser abgewaschen hat, löst man sie nochmals in Weingeist und lässt diesen verdunsten. Die schwefelsaure Verbindung bleibt dann ebenfalls in Gestalt einer durchsichtigen, amorphen Masse zurück, welche sowohl in Weingeist als Aether ziemlich löslich ist.

0,666 Grm. Substanz gaben 0,210 Grm. schwefelsauren Baryt = 10,82 p. C. Schwefelsäure.

		Berechn.	Gefund.
1 At. Methstannamyloxyd	339	89,45	
1 „ Schwefelsäure	40	10,55	10,82
	379	100,00	

Das Methstannbiamyl, Sn_2Am_4. Dieses Radikal erhält man aus der weingeistigen Lösung, nachdem sich bereits die anderen Verbindungen während des Erkaltens der heissen Lösung abgesetzt haben. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich jenes als eine farblose, ölige Flüssigkeit aus, ist jedoch stets mit etwss Methstannamyl vermischt. Die letztere löst sich leicht in Weingeist und Aether. Sättigt man die weingeistige Lösung des Radikales mit Jod, zersetzt man hierauf die Jodverbindung mit ein wenig schwacher Kalilauge, fügt man noch Aether und Wasser hinzu, so erhält man eine ätherische Lösung des *Methstannbiamyloxyds:* $(Sn_2Am_4)O$, und durch Verdunstung des Aethers das reine Oxyd in Gestalt eines vollkommen farblosen, dünnflüssigen, in Weingeist leicht löslichen Oeles. Die Lösung reagirt stark alkalisch; das Oxyd selbst besitzt einen angenehmen Geruch, welcher an Jasmin erinnert. *Das Chlormethstannbiamyl* erscheint ebenfalls als ein farbloses Oel, das schon in wasserhaltigem Weingeist sich löst, aber durch einen grösseren Zusatz von Wasser aus der Lösung gefällt wird. Dasselbe ist dünnflüssiger als das Chlormethstannamyl. *Die Jodverbindung* besitzt die Fähigkeit, in niederer Temperatur zu krystallisiren; doch schmilzt sie leicht zu einer öligen Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften eines fetten Oeles besitzt.

Innigst fühle ich mich verpflichtet, ehe ich diese Abhandlung schliesse, Herrn Professor Löwig ebensowohl für das ehrende Vertrauen, welches mir die Uebertragung dieser Untersuchungen bekundet, als auch für die rathende und fördernde Theilnahme und die ausgezeichnete Sorgfalt, womit Derselbe die ganze Arbeit leitete und überwachte, meines wärmsten und dauerndsten Dankes zu versichern.

LXXXV.

Ueber die Zersetzung des Bromäthyls durch Kali und Alkohol.

Von

Marcellin Berthellot.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXVI, p. 25.)

Wird Kaliumalkohol mit Jodäthyl zusammengebracht, so bildet sich nach Williamson gewöhnlicher Aether:

$$C_4H_5KO_2 + C_4H_5J = C_8H_{10}O_2 + KJ.$$

Williamson schliesst hieraus, dass ein Molekül Aether $C_8H_{10}O_2$ aus der Vereinigung zweier Moleküle Alkohol $C_4H_6O_2$ hervorgeht, und die doppelte Menge Kohlenstoff enthält. Diese Betrachtungsweise führte ihn zu der Darstellung der zusammengesetzten Aetherarten, die er erhielt, indem er z. B. Kaliumalkohol auf Jodmethyl oder Jodamyl reagiren liess:

$$C_4H_5KO_2 + C_2H_3J = C_6H_8O_2 + KJ.$$

Ich glaubte, dieselben Resultate würden auch eintreten, wenn man statt des Kaliumalkohols ein Gemisch von Alkohol und Kali anwendete.

In der That ist die Bildung des gewöhnlichen Aethers durch Einwirkung des Chloräthyls auf eine alkoholische Kalilösung schon längst von Balard angegeben worden.

Ich habe gefunden, dass auch bei Anwendung des Bromäthyls der gewöhnliche Aether gebildet wird. Erhitzt man Bromäthyl 8 bis 10 Stunden lang in geschlossenen Gefässen mit einer alkoholischen Kalilösung, so wird es vollständig zersetzt.

Ich suchte nun zu entscheiden, ob sich diese Aetherbildung mittelst einer alkoholischen Kalilösung von der Reaction Williamson's wesentlich unterscheide. Die Entstehung des Aethers kann nämlich auf doppelte Weise erklärt werden:

1) Das Bromäthyl vertauscht direct sein Brom gegen den Sauerstoff des Kalis:

$$C_4H_5Br + KO = C_4H_5O + KBr.$$

Nach dieser Ansicht würde eine einfache Substitution stattfinden, und der Alkohol würde nur die Rolle eines gewöhnlichen Lösungsmittels spielen.

Hiernach würde sich die Aequivalenz des Bromäthyls C_4H_5Br und des gewöhnlichen Aethers C_4H_5O ergeben; die bisher angenommene Formel des letzteren C_4H_5O wäre also beizubehalten.

2) Die Reaction kann aber auch durch die gleichzeitige Wirkung der drei gegenwärtigen Körper, des Alkohols, des Kalis und des Bromäthyls veranlasst sein:

$$C_4H_5Br + KO + C_4H_6O_2 = C_8H_{10}O_2 + KBr + HO.$$

Demnach entspräche der Vorgang den Reactionen Williamson's und die Formel des Aethers würde sein

$$C_8H_{10}O_2.$$

Nach der ersten Erklärung liefert ein Aequivalent Bromäthyl C_4H_5Br ein Aequivalent gewöhnlichen Aether C_4H_5O. Das Gewicht des angewendeten Alkohols ist ohne Einfluss; derselbe kann sogar durch irgend ein anderes Lösungsmittel des Kalis und Bromäthyls ersetzt werden, ohne dass die Reaction eine Veränderung erleidet.

Zufolge der zweiten Annahme liefert ein Aequivalent Bromäthyl ein Aequivalent Aether $C_8H_{10}O_2 = 2C_4H_5O$, also doppelt so viel Aether als im ersten Fall. Der Alkohol tritt mit in die Reaction ein, die Menge desselben muss der Menge des Bromäthyls äquivalent sein; und, wenn man statt des Alkohols Holzgeist anwendet, so muss statt des gewöhnlichen Aethers Aethylmethyläther $C_6H_8O_2$ gebildet werden.

Ich habe nun folgende Versuche angestellt:

1) 22 Grm. Bromäthyl wurden mittelst 15 Grm. Kali und 12 Grm. absoluten Alkohol zersetzt; nach sechs- bis achtstündiger Einwirkung bei 100° wurden 12 Grm. gewöhnlichen Aethers abdestillirt.

Wenn der Aether durch einfache Substitution des Broms durch Sauerstoff entstanden wäre, so würden 22 Grm. Bromäthyl $7\frac{1}{2}$ Grm. desselben gegeben haben. Wenn

aber der Alkohol an der Reaction mit Theil genommen hat, so mussten 22 Grm. Bromäthyl 15 Grm. Aether liefern.

Aus dem Versuche geht also hervor, dass der Alkohol bei der Reaction eine wesentliche Rolle spielt.

2) 6 Grm. Bromäthyl wurden bei 100° durch überschüssiges Kali und 2 Grm. absoluten Alkohol zersetzt.

Wenn der Alkohol bei der Reaction betheiligt ist, so verlangen die 6 Grm. Bromäthyl wenigstens $2\frac{1}{2}$ Grm. Alkohol; die angewendeten 2 Grm. können also nicht hinreichen und die Reaction muss unvollständig sein.

Der Versuch bestätigte dies. Nach 10- bis 12-stündiger Einwirkung bei 100° erhielt ich eine Flüssigkeit, welche leichter als Wasser war und aus einem Gemisch von gewöhnlichem Aether und unzersetztem Bromäthyl bestand.

Ein Ueberschuss von Kali kann also je nach der Menge des gegenwärtigen Alkohols in derselben Zeit und bei gleicher Temperatur das Bromäthyl vollständig oder nur theilweise zersetzen.

3) Bromäthyl giebt beim Erhitzen mit Kali und Holzgeist Aethylmethyläther. Dies beweist ebenfalls die Theilnahme des Lösungsmittels bei der Reaction und die Identität der Reaction mit den von Williamson angegebenen.

4) So wurde ich darauf geführt, mittelst Glycerin, Bromäthyl und Kali eine eigenthümliche, ätherartige Verbindung, das Diäthylin, $C_{14}H_{16}O_6$, darzustellen.

Die Bildung desselben wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2C_4H_5Br + 2KO + C_6H_8O_6 = C_{14}H_{16}O_6 + 2KBr + 2HO.$$

Die Entstehung dieses Körpers ist insofern merkwürdig, als das Glycerin an der Reaction Theil nimmt, ohne dass es ein Lösungsmittel ist, denn es löst weder das Bromäthyl noch das Diäthylin.

Die angeführten Thatsachen scheinen mir zu beweisen, dass eine alkoholische Kalilösung dieselbe Wirkung auf Bromäthyl äussert, als der Kaliumalkohol. Durch die Anwendung des Kalis anstatt des Kaliums bei den Versuchen

Williamson's wird die Darstellung der von ihm entdeckten zusammengesetzten Aetherarten leichter und minder kostspielig werden.

Ueber die Reproduktion des Alkohols aus Aether.

Vor einiger Zeit habe ich nachgewiesen, dass gewöhnlicher Aether, wenn derselbe in verschlossenen Gefässen bis 360° mit Benzoësäure, Buttersäure, Palmitinsäure erhitzt wird, mit diesen Körpern Verbindungen eingeht und Benzoëäther, Butteräther und Palmitinäther liefert. Diese Aetherarten geben bei der Zersetzung durch Kali wieder Alkohol.

Die Reactionen sind vollständig, und es scheint sich kein Nebenprodukt zu bilden. Allein im Allgemeinen wird immer nur eine geringe Menge des angewendeten Aethers umgewandelt.

Ich habe versucht, diese Umwandlung zu vervollständigen, indem ich Schwefelsäure anwendete, welche die Aetherbildung sehr begünstigt.

Destillirt man ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Aether mit 3 Theilen Buttersäure und 7 bis 8 Theilen Schwefelsäure, so geht Wasser, etwas Buttersäure und sehr viel Butteräther über. Zugleich entwickelt sich ölbildendes Gas. Die Reaction beginnt bei 170°; bei dieser Temperatur schwärzt sich das Gemisch und Butteräther und ölbildendes Gas fangen gleichzeitig an sich zu entwickeln. Die Temperatur steigt langsam bis 200°. Bei 215° verkohlt die ganze Masse und wird teigig; alsdann unterbreche ich die Operation.

Unter diesen Umständen gaben mir 10 Theile gewöhnlicher Aether:

	17,9 Th. Buttersäureäther,	entsprechend	5,7	umgewandelt. Aether
und	2,1 „ ölbildendes Gas*),	„	2,7	„ „
			8,4	

*) 1,5 Grm. Aether lieferten über Wasser 270 C.-C. Gas. 100 Th. dieses Gases reducirten sich bei der Behandlung mit Brom auf 6. Der Rückstand brannte mit der Flamme des Kohlenoxydgases. Zugleich schien sich schweflige Säure zu entwickeln.

Ein Sechstel des Aethers ist verloren gegangen oder hat eine besondere Zersetzung erlitten (schwarze Substanzen, Kohlenoxydgas). Der Verlust an Buttersäure, welche theils in freiem Zustande, theils als Butteräther aufgefangen wurde, betrug fast ein Viertel.

Der so erhaltene Butteräther ist fast vollkommen rein, er siedet fast durchgängig bei 119°. Wird er in verschlossenen Gefässen mit Kali behandelt, so geht die Zersetzung nur langsam vor sich und erfordert, wenn sie vollkommen sein soll, bei 100° 15 Stunden. Die destillirte Flüssigkeit gab mir mehrere Grammen Alkohol; sie ist flüchtig, entzündlich, besitzt charakteristischen Geschmack und Geruch, mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss und scheidet sich auf Zusatz von kohlensaurem Kali von demselben ab etc.

Schwefelsäure begünstigt also die Verbindung des Aethers und der Buttersäure und gestattet hiernach den grössten Theil (fast zwei Drittel) des ersteren in Alkohol umzuwandeln.

LXXXV.

Ueber die Constitution des Tannin und der Gallussäure.

Von

E. Robiquet.

(Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Sér. tom. XXVI, p. 29.)

In meinen früheren Untersuchungen habe ich unentschieden gelassen, ob das Tannin mit der Gallussäure einfach isomer, oder ob es eine Verbindung der Gallussäure mit einem dem Zucker oder Gummi analogen Kohlehydrat ist. Folgende Thatsachen, welche ich beobachtet habe, waren nicht geeignet, die Frage zu entscheiden, denn, welche Methode man auch anwenden mag, um das

Tannin in Gallussäure zu verwandeln, so ist die Umwandlung doch nie vollständig; ein Theil des Tannins wird verändert und bildet eine amorphe und schleimige Masse, welche einige Eigenschaften der Gummiarten besitzt. Verfährt man auf dem Wege der Gährung, so findet sich diese Substanz in den Flüssigkeiten wieder; bewirkt man dagegen die Umwandlung mittelst verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich zugleich mit der Gallussäure eine den Huminsäuren analoge Verbindung, und man muss natürlich vermuthen, dass das Tannin durch die Schwefelsäure zunächst in Gallussäure und die gummiartige Substanz zerlegt worden ist, welche später verkohlt.

Auch kann man trotz aller möglichen Sorgfalt bei keinem Verfahren mehr als die Hälfte des angewendeten Tannins an wasserhaltiger Gallussäure erhalten. Hierauf berufen sich diejenigen, welche annehmen, dass die Gallussäure in dem Tannin in derselben Form präexistirt, wie die Benzoësäure in der Hippursäure. In der That stimmt die Formel des Tannins mit der Formel der bei 100° getrockneten Gallussäure überein; wäre nun die letztere mit ersterem isomer, so müsste das erhaltene Produkt (die Gallussäure) wenigstens eben so viel wiegen, als das angewendete Tannin. Ich sage wenigstens eben so viel, weil die Umwandlung bei Gegenwart von Wasser vor sich geht, und die Gallussäure mithin Wasser aufnehmen und nicht mehr der bei 100° getrockneten Säure entsprechen würde.

Eine genauere Prüfung lässt jedoch erkennen, dass bei der Umwandlung des Tannins in Gallussäure die Zersetzung eines grossen Theiles unvermeidlich ist; und man sieht leicht, dass die Veränderung eines Tannin-Moleküls vollständig und ohne Zerlegung vor sich geht. Ist das Tannin einmal so verändert, so ist es nicht mehr fähig, Gallussäure zu geben, und es verwandelt sich in einen amorphen, schleimigen Körper. Aus diesem Grunde kann die Gewichtsmenge der nach der Scheele'schen Methode erhaltenen Gallussäure nicht einmal die Hälfte von der Menge des Tannins betragen, welches in den Galläpfeln enthalten ist, und ebendeshalb kann das in den Eichen-

rinden enthaltene, schon veränderte Tannin niemals Gallussäure geben.

Folgende Versuche scheinen meine Ansicht zu bestätigen:

Eine wässrige Lösung von reinem Tannin wurde in einem verschlossenen Gefässe 8 Tage lang bei einer Temperatur von 25 bis 30° dem Einflusse von Pektase ausgesetzt. Die geringe Menge des noch unveränderten Tannins wurde durch Leim und die Gallussäure durch neutrales essigsaures Blei gefällt. Nach 24 Stunden hatte sich der Niederschlag vollständig zu Boden gesetzt; die darüber stehende Flüssigkeit war klar und farblos. Dieselbe enthielt, wie die Prüfung in Soleil's Saccharimeter ergab, auch nicht die geringste Spur Zucker oder Gummi. Der grösseren Sicherheit wegen zersetzte ich das in der Lösung enthaltene essigsaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, filtrirte und verdampfte vorsichtig. Es blieb, obgleich ich über 200 Grm. Flüssigkeit angewendet hatte, kein Rückstand. —

In dem Tannin ist also weder Zucker noch Gummi, noch irgend ein anderer Körper mit der Gallussäure verbunden. Wenn sich das Tannin unter dem Einflusse der Pektase oder der Schwefelsäure in Gallussäure verwandelt, so tritt eine einfache Erscheinung einer molekularen Umwandlung ein, welche die Aufnahme von Wasser zur Folge hat, eben so wie sich der Rohrzucker unter dem Einflusse der Bierhefe in Fruchtzucker verwandelt, bevor er in Alkohol und Kohlensäure zersetzt wird.

LXXXVII.

Ueber die Erscheinungen der Paarung und die Formeln, durch welche dieselben ausgedrückt werden.

Von

Nicolas Beketoff.

(Bullet. de la classe physico-math. de l'Acad. des sc. d. Saint-Petersb. t. XII, p. 370.)

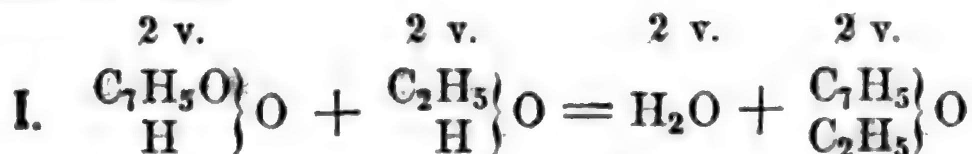
Die Verbindungen, welche man gegenwärtig als gepaarte Körper bezeichnet, wurden früher von verschiedenen Gesichtspunkten aus betrachtet. Berzelius und Liebig rechneten zu denselben nur die gepaarten Säuren und betrachteten die zusammengesetzten Aetherarten als Salze, während die Amide eine Classe für sich bildeten. Gerhardt hat versucht, die Bildung aller dieser Verbindungen unter einem einzigen Gesichtspunkt zusammenzufassen, indem er von den beiden Gesetzen der *Basicität* und der *Rückstände* ausging*). Die Definition, welche Gerhardt von den Paarungserscheinungen giebt, ist folgende: Zwei Substanzen verbinden sich unter Elimination der Elemente von Wasser (oder Salzsäure etc.); das entstehende Produkt ist eine gepaarte Verbindung; aus dieser können die primären Körper, durch deren Zusammentreten die Verbindung entstanden ist, wieder gewonnen werden, indem sie dieselben Elemente wieder aufnehmen. Diese Definition ist, wie Strecker**) schon bemerkt hat, zu weit, da alle doppelte Zersetzungen unter derselben begriffen sind. Andererseits stellt Gerhardt die Erscheinungen der Paarung mit denen der metaleptischen Substitution zusammen, indem er die ersteren als Substitutionen durch Rückstände

*) *Precis de chim. organ. 1844—45; Ann. chim. Ph. 3. 1848. tom. XXIV. Laur. et Gerh. Rech. sur les anilides. C. R. par L. et G. 1851 p. 129. Gerh. sur la basicité des acides.*

**) Ann. der Chemie und Pharmacie. 1848, Bd. LXVIII, p. 47.

(*substitutions par résidus*) bezeichnet; er verwechselt sie sogar bisweilen, wie wir nachher zeigen werden. Ueberdies können die meisten chemischen Erscheinungen, selbst die der directen Verbindungen*), als doppelte Substitutionen betrachtet werden; und hiernach erlangen die Reactionen eine vorzügliche Symmetrie; allein dies genügt nicht, um den chemischen Charakter aller dieser Erscheinungen zu bestimmen. Nur dann kann man sich Rechenschaft über eine chemische Reaction geben, wenn man die Rolle, welche die umgelagerten Elemente spielen, und die Zustandsveränderungen, welche resultiren können, in Betracht zieht. Von diesem Gesichtspunkt aus habe ich früher die Bildung der gepaarten Verbindungen untersucht, und ich habe für diese Art von Reactionen eine Formel gegeben, welche mir allgemeiner zu sein scheint, als die Formel Gerhardt's (oder Strecker's), welche unter dem Namen des Gesetzes der Basicität bekannt ist.

Wir wollen z. B. an dem Benzoëäther die Bildung der zusammengesetzten Aetherarten betrachten. Man kann vier Hauptarten der Entstehung derselben unterscheiden. Die gewöhnlichste und, so zu sagen, die normale findet bei der gegenseitigen Einwirkung des Alkohols und der Benzoësäure statt.



$$\text{I.}\quad \overset{2\text{ v.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O} + \overset{2\text{ v.}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} = \overset{2\text{ v.}}{H_2O} + \overset{2\text{ v.}}{\left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}$$

Nach Gerhardt wird diese Reaction durch die allgemeine Gleichung $\frac{-O}{a} + \frac{-H_2}{b} = H_2O + y$ ausgedrückt; die-

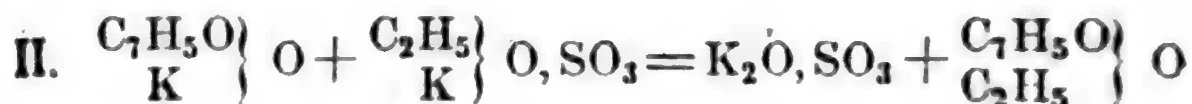
*) Viele betrachten z. B. die Bildung der Chlorwasserstoffsäure durch Chlor und Wasserstoff als eine doppelte Zersetzung:

$$\begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix} = \begin{matrix}HCl\\ClH\end{matrix}$$

Für diese Ansicht entscheiden die schönen Untersuchungen von Favre und Silbermann über die Differenz der bei dieser Reaction frei werdenden Wärme, je nachdem das angewendete Chlor der Sonne ausgesetzt war oder nicht. Diese Differenz soll durch eine vorläufige Zersetzung herbeigeführt werden, welche das Licht in den Molekulen des Chlors veranlasst.

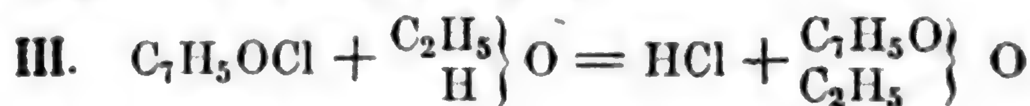
(Inst. 1848.)

selbe besagt, dass die Benzoësäure (a) durch das elektronegative Element, den Sauerstoff, der Alkohol dagegen durch das elektropositive Element, den Wasserstoff, wirksam ist. Der Versuch kann uns keinen Nachweis geben, ob der Vorgang so wie es die Gleichung angiebt, stattfindet, oder nicht; doch werden uns die andern Bildungsweisen hierüber Aufschluss ertheilen. Bei der Einwirkung des ätherschwefelsauren Kalis auf benzoësaures Kali tritt folgende Reaction ein:



$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ K \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ K \end{matrix}\right\} O, SO_3 = K_2O, SO_3 + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

Aus dieser Reaction können wir ersehen, woher der eliminirte Wasserstoff, welcher hier durch 2K vertreten ist, stammt, und wir erkennen zugleich den chemischen Charakter dieses Wasserstoffs. Woher der Sauerstoff kommt, zeigen uns die beiden folgenden Fälle. Die Bildung des Benzoëäthers aus Benzoylchlorür und Alkohol geht in folgender Weise vor sich:



$$\text{III.}\quad C_7H_5OCl + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = HCl + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

Die Reaction kann hier nur auf eine Weise erklärt werden. Die organischen Gruppen C_7H_5O und C_2H_5 sind dieselben wie in den beiden ersten Fällen; das zweite Aequivalent Sauerstoff des Aethers stammt aus dem Alkohol; doch ist dies wenig wichtig, und da er in den beiden organischen Verbindungen dieselbe Rolle spielt, muss man annehmen, dass er aus jeder von beiden herstammen kann.

Dies bestätigt folgender Versuch: Erhitzt man Jodäthyl und benzoësaures Kali in einer Retorte bis auf 70° in der Weise, dass das destillirende Jodäthyl wieder zurückfliesst, so erhält man, wie sich erwarten lässt, Jodkalium und Benzoëther*). Das ist die letzte Art der Aetherbildung

$$\text{IV.}\quad \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ K \end{matrix}\right\} O + C_2H_5J = JK + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$

---

*) Die Bildung des Benzoëäthers mittelst Jodäthyl und Benzoësäure gelingt selbst in verschlossenen Gefässen nicht.

Hier stammt das zweite Aequivalent Sauerstoff offenbar aus der Benzoëgruppe.

Bei allen denjenigen Reactionen, bei welchen die organischen Rückstände (*résidus*) von $C_7H_5O_2$ und C_2H_5 bis C_7H_5O und C_2H_5O variiren können, bleiben die Gruppen C_7H_5O und C_2H_5 während der Umlagerung der chemischen Aequivalente unverändert. Das eliminirte metallische Element (Wasserstoff, Kalium etc.) geht immer aus beiden reagirenden Substanzen hervor, wenn die eliminirte Verbindung zweibasisch ist, und nur in dem Falle, dass der eine Körper eine wasserfreie Verbindung ist, und mithin nur ein Volumen Wasserstoff eliminirt wird, rührt es von nur einem der Körper her.

Die Meisten nehmen an, dass sich dieser Wasserstoff ausserhalb der organischen Gruppe befindet; die Formeln von Berzelius, Liebig und Gerhardt (welchen letztern wir den Vorzug geben, weil sie die Symmetrie der Reactionen und überhaupt die Gesetze der Basicität besser erkennen lassen) drücken dies in gleicher Weise aus.

Dieser Wasserstoff ist nicht allein durch die Rolle, welche er bei den uns hier angehenden Erscheinungen spielt, charakterisirt, sondern überhaupt durch die Eigenschaft, von Metallen vertreten zu werden, wie dies z. B. im Kaliumalkohol der Fall ist. Er unterscheidet sich hier von dem der Säuren (in welchen er basisch ist) nur dadurch, dass weniger leicht Metalle an seine Stelle treten. Da er aber in allen Paarungserscheinungen dieselbe Rolle spielt, nennen wir ihn *Paarungswasserstoff* (*hydrogène de copulation*) und benutzen ihn als Grundlage einer allgemeinen Gleichung für die Paarung und Basicität. Gerhardt hat vor 12 Jahren eine ähnliche Gleichung vorgeschlagen, welche von Strecker modificirt worden ist; allein gegenwärtig kann dieselbe, wie sich zeigen wird, nicht mehr als gültig betrachtet werden.

Gerhardt drückt sein Gesetz der Basicität durch die Gleichung $a + b - 1 = Z$ aus, welche besagt, dass die Basicität Z des Produktes gleich ist der um die Einheit verminderten Summe der Basicitäten der reagirenden Körper. Unser Beispiel No. I. wird nach diesem Gesetze

durch die Gleichung $0 + 1 - 1 = 0$ ausgedrückt, welche angiebt, dass das Produkt der Paarung des Alkohols, dessen Basicität $= 0$ ist, mit einer einbasischen Säure immer neutral ist. Strecker bemerkt in der schon angeführten Abhandlung, dass Gerhardt's Gesetz nur in einigen Fällen der Paarung der Säuren gültig ist, und schlägt statt desselben folgendes vor: $a + b - \frac{n}{2} = Z$, wo n die Anzahl der Aequivalente des eliminirten Wassers angiebt*). Diese Formel scheint allgemeiner und hat den Vortheil, für $\frac{n}{2}$ einen Werth zu geben, welcher von der Reaction selbst abhängig ist, während diese Zahl in Gerhardt's Gleichung einen völlig willkührlichen Werth hat; allein bei der Anwendung beider Gleichungen ergiebt sich keine wesentliche Verschiedenheit, weil in den meisten Fällen nur ein Aequivalent Wasser (oder 2 bei Bezeichnung durch 4 Vol.) eliminirt wird, und dann $\frac{n}{2}$ oder n in beiden Gleichungen denselben Werth haben.

In den Fällen, wo mehr als ein Aequivalent Wasser austritt, betrachtet Gerhardt die Reaction als mehrere successive Copulationen; er subtrahirt also so oft die Einheit, als ein Aequivalent Wasser eliminirt wird.

Doch sind diese Gleichungen nur in einigen besonderen Fällen und besonders da gültig, wo eine Paarung von Säuren mit neutralen oder basischen Körpern, deren Basicität in der Formel durch 0 ausgedrückt ist, stattfindet.

In den letzten Jahren hat Gerhardt eine allgemeine Methode zur Darstellung der Anhydride der einbasischen Säuren entdeckt. Zufolge seiner Untersuchungen sind diese neuen Verbindungen als das Produkt der Paarung zweier Aequivalente von Säuren zu betrachten. Wendet man das

---

*) Bei der Bezeichnung durch 2 Vol. ist die Gleichung

$$a + b - n = Z$$

zu schreiben, weil da, wo die Bezeichnung durch 4 Vol. eine Elimination von 2 Aeq. Wasser angiebt, jene die Elimination von nur 1 Aeq. verlangt. Strecker hat dies selbst schon bemerkt.

Gesetz G.'s auf diese Reaction an, so hat man folgende Gleichung: $1 + 1 - 1 = 1$. Strecker's Formel

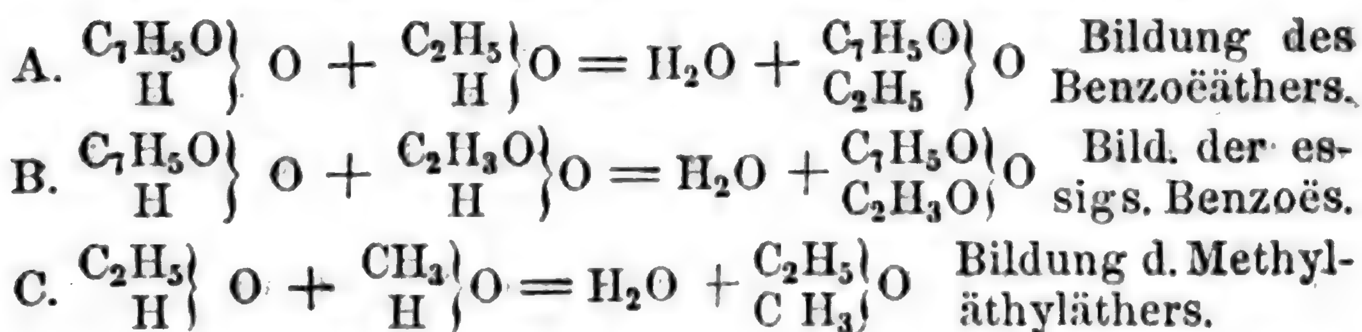
$$\left(a + b - \frac{n}{2} = Z\right)$$

giebt denselben Werth für Z; folglich müsste das Produkt der Reaction, die wasserfreie Säure, das Anhydrid, eine einbasische Säure sein, während ein vollkommen neutraler Körper entsteht, welcher sich nur unter Wiederaufnahme der Elemente des eliminirten Wassers in zwei Aequivalente Säure zerlegt.

Wir führen noch ein Beispiel an. Williamson und Chancel haben Verbindungen erhalten, in welchen zwei Aequivalente Alkohol gepaart sind. Wollte man die Gleichung G.'s oder S.'s auf die Entstehung derselben anwenden, so würde man für Z einen negativen Werth finden $(0 + 0 - 1 = -1)$, welcher hier keinen Sinn hat.

G.'s Gesetz ist also nicht allgemein gültig, und dies scheint darin den Grund zu haben, dass dasselbe nicht auf dem Princip der Erscheinungen, auf welche es sich bezieht, basirt ist.

Die drei angeführten Reactionen sind folgende:



A. $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = H_2O + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ Bildung des Benzoëäthers.

B. $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O = H_2O + \left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O$ Bild. der essigs. Benzoës.

C. $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O = H_2O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O$ Bildung d. Methyläthyläthers.

Das Princip der Reaction ist in allen Fällen dasselbe, und obgleich die Summen der Basicität nach den Gleichungen von G. und S. verschieden sind (1, 2 und 0), so sind doch die Produkte durchgängig neutrale Körper, Anhydride, *welche nicht fähig sind, neue Paarungen einzugehen* (dies ist von Wichtigkeit); berücksichtigt man aber den Umstand, dass alle diese primären Verbindungen dieselbe Anzahl von Elementen von metallischem Wasserstoff (oder von Wasser nach Liebig's Formeln) oder von Paarungswasserstoff, wie wir ihn genannt haben, enthalten, so findet man die Erklärung und die natürliche Ursache von der

Aehnlichkeit der Reaction und der chemischen Eigenschaften der Produkte.

Von diesem Wasserstoff ausgehend habe ich eine Gleichung für die Paarung gefunden, und ich werde zeigen, dass das Gesetz der Basicität nur als ein besonderer Fall derselben zu betrachten ist. Diese Gleichung hat die Form $aH + bH - cH = zH$ oder einfach $a + b - c = z$. Die Coefficienten oder die Glieder a und b bezeichnen die Anzahl der Aequivalente des Paarungswasserstoffs oder des Metalls in den primären Verbindungen, c die Anzahl der Elemente von Wasserstoff oder Metall, welche in Form von Wasser, Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure etc. oder in Form von Salzen abgeschieden worden sind, und z die Anzahl der in der gepaarten Verbindung gebliebenen metallischen Elemente. Für die Körper, welche ein Atom Paarungswasserstoff enthalten, werden die Reactionen A, B und C durch dieselbe Gleichung $1 + 1 - 2 = 0$ ausgedrückt. Dies besagt, dass das gepaarte Produkt neutral und unfähig ist, ohne Zersetzung neue Paarungen einzugehen. Wenn der eine Körper a zwei oder drei Atome Paarungswasserstoff enthält, wie dies z. B. bei dem Anilin und dem Ammoniak der Fall ist, während $b = 1$ ist (z. B. in der Benzoësäure), so wird $z = 1$ für das Anilin und $= 2$ für das Ammoniak sein; hierdurch wird ausgedrückt, dass das Benzanilid noch einmal eine Paarung eingehen kann, oder kurz, dass es ein Amid vom zweiten Grad ist, und dass das Benzamid noch zweimal mit einem andern Körper gepaart werden kann, oder dass es ein Amid vom ersten Grade ist. Die angeführte Gleichung giebt also die Anzahl der möglichen Paarungen an, oder, wie wir es genannt haben, den Grad der Paarung (für die gepaarten Körper). Die Alkohole, die einbasischen Säuren, die Imidbasen und die Imide werden also durch 1, die zweibasischen Säuren, die Amidbasen und die Monamide durch 2, die dreibasischen Säuren und das Ammoniak, der Phosphorwasserstoff (PH_3) und Arsenwasserstoff (AsH_3) durch 3 ausgedrückt.

Die Gleichung giebt also, im weitesten Sinne genommen, den Grad der Paarung an; bei den Säuren aber, bei

welchen der Wasserstoff die Rolle eines wirklich basischen Elementes spielt, das doppelte Zersetzungen mit den Oxyden und Salzen eingeht, fällt der Grad der Paarung mit der Basicität zusammen, und dann drückt die Gleichung diese beiden Eigenschaften zugleich aus. Bei der Paarung zweier Säuren (B) ist demnach die Gleichung $1 + 1 - 2 = 0$ wirklich eine Gleichung für die Basicität. In dem Falle jedoch, wo sich Säuren mit neutralen oder basischen Körpern paaren, markirt man der grössern Genauigkeit wegen den Wasserstoff der Säure durch einen Strich, das negative Glied c, welches dann die Summe des Wasserstoffs von zwei etwas verschiedenen Funktionen bezeichnet, muss dann durch ein anderes Glied $\frac{\bar{c} + c}{2}$ ersetzt werden, weil beide Körper, wie wir gezeigt haben, eine gleiche Menge von demselben eliminiren. Eben so ist an die Stelle von Z zu setzen $\bar{Z} - z$. Diese Modification ist jedoch nur dann nöthig, wenn die reagirenden Körper mehr als ein Aequivalent Paarungswasserstoff enthalten. Um z. B. die Bildung der Oxaminsäure auszudrücken, haben wir die Gleichung $\bar{a} + b - \frac{\bar{c} + c}{2} = \bar{Z} + z$ oder $\bar{2} + 3 - (\bar{1} + 1) = \bar{1} + 2$ *). Dies ist die allgemeine Gleichung für alle Amidsäuren, welche von einer zweibasischen Säure abstammen, und es wird durch dieselbe ausgedrückt, dass das Produkt eine einbasische Amidsäure ist, in welcher das Ammoniak noch zwei Grade der Paarung erfahren kann. Die dem Anilin entsprechende Säure wird durch $\bar{1} + 1$ auszudrücken sein und die des Biäthylamins z. B. durch $\bar{1}$. Die Bildung

*) In neuerer Zeit betrachtet Gerhardt (dies. Journ. LXII, 49) die Imide als Amide, in denen 2 Vol. Wasserstoff durch eine organische Gruppe, welche mit 2 Vol. Wasserstoff äquivalent ist, vertreten sind. Hierzu führt auch unsere Gleichung

$$\bar{a} + b - \left(\frac{\bar{c} + c}{2}\right) = \bar{z} - z,$$

welche für die Imide $\bar{2} + 3 - (\bar{2} + 2) = 0 + 1$ wird, woraus sich ergiebt, dass die Imide, wie die Diamide, Amide vom zweiten Grade sind.

des Oxamids würde in folgender ähnlicher Weise zu formuliren sein:

$$\bar{a} + 2b - \left(\frac{\bar{c} + c}{2}\right) = \bar{z} + z$$

$$\text{oder } \bar{2} + 2.3 - (\bar{2} + 2) = 0 + 4 \text{ oder } 2.2.$$

Diese Beispiele scheinen hinreichend zu sein, um die Gültigkeit der angegebenen Gleichung zu beweisen. Sie beziehen sich alle auf die einfachsten, so zu sagen normalen Fälle, nämlich auf die Paarung von Hydriden unter Elimination von Wasser; allein die Gleichung ist auch für die Bildung der Chloranhydride und andere ähnliche Reactionen gültig. Die Reaction No. III. ist durch die Gleichung $\bar{0} + 1 - 1 = 0$ und die Reaction No. IV. durch $\bar{1} + 0 - \bar{1} = 0$ ausgedrückt, weil der eine der Körper keinen Paarungswasserstoff und der eliminirte Körper HCl oder JK nur ein metallisches Element enthält. Dieselbe Gleichung gilt auch bei der Bildung der Anhydride unter Einwirkung eines Chloranhydrids auf ein Salz. Auf diese Weise sind jene erhalten worden, doch haben wir bei dem Beispiel (B) vorgezogen, ihre Entstehung auf die normale Reaction zurückzuführen, um die Analogie derselben mit andern Reactionen deutlich zu machen; man sieht übrigens, dass man nach unserer Gleichung in jedem Falle denselben Ausdruck erhält. Dies geschieht nicht bei Anwendung der Gleichung von G. und S.; dieselbe giebt für die zusammengesetzten Aetherarten von Williamson und Chancel $Z = -1$ und für die Anhydride $Z' = 0$, während die normalen Reactionen $Z = 0$ und $Z' = 1$ geben. sie zeigt also eine Differenz in dem Produkte an, wo eine solche nicht stattfindet.

Ein Vortheil des Ausdrucks, welchen wir vorgeschlagen haben, besteht darin, dass derselbe, indem er die Grade der Paarung anzeigt, einige Reactionen voraussehen lässt. Indem er z. B. für das Benzamid die Zahl 2 giebt, zeigt er an, dass man mit dieser Verbindung noch zwei andere, das Bi- und das Tribenzamid oder jedes andere Bi- und Triamid erhalten kann. Es ist mir ge-

lungen, mit dem Phosphorwasserstoff PH_3 das Tribenzophosphid darzustellen.

Wir wollen jetzt noch einige Verbindungen betrachten, welche in der Regel als gepaarte Verbindungen angesehen werden, welche jedoch eine Ausnahme von dem Gesetz erleiden, dessen allgemeine Geltung wir nachzuweisen suchten. Hierher gehören die Verbindungen, welche unter der Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure (SO_3) auf einige Säuren und Kohlenwasserstoffe entstehen, z. B. die Essigschwefelsäure von Melsens, die Benzoëschwefelsäure von Mitscherlich (Benzoëunterschwefelsäure Liebig's) etc. Diese beiden Säuren sind zweibasisch, obgleich sie durch Vereinigung eines Körpers ohne Wasserstoff und einer Verbindung, die ein Atom eines metallischen Elements enthält, ohne Elimination entstanden sind. Die Reaction kann durch die Gleichung $0 + 1 - 0 = 1$ ausgedrückt werden; das Produkt sollte demnach eine einbasische Säure sein. Das zweite Aequivalent metallischen Wasserstoffs muss aus der organischen Gruppe stammen; es muss eine Oxydation stattgefunden haben, oder man könnte sagen, ein Aequivalent Wasserstoff hat seinen chemischen Werth verändert und ist aus dem metaleptischen Zustand in den metallischen übergegangen. Dies ist jedoch keine Paarungserscheinung mehr, welche nur in einem Austausch der Elemente ohne Veränderung ihres chemischen Zustandes besteht*).

Die Essigschwefelsäure ist also nicht als ein Paarungsprodukt der Schwefelsäure und Essigsäure zu betrachten, wie dies z. B. bei der Schwefelweinsäure, welche einbasisch ist, geschehen muss. Uebrigens sind die verschiedenen Bildungs- nnd Zersetzungsarten derselben den hier

---

*) In einigen Fällen können sich die gepaarten Körper durch directe Verbindung ohne Elimination von Wasser bilden, z. B. das schwefelsaure Aethyloxyd. Hier sind jedoch die reagirenden Körper Anhydride, bei welchen die Elimination schon vorausgegangen ist, als ob die Paarungserscheinung in zwei Phasen vor sich gegangen wäre, immer aber ohne Veränderung der chemischen Zustände der Elemente.

in Betracht kommenden keineswegs analog, obgleich die elementare Zusammensetzung einer wirklich gepaarten Verbindung von Schwefelsäure und Essigsäure dieselbe sein würde, als die der Säure von Melsens. Eine solche gepaarte Verbindung würde jedoch eine einbasische Säure sein*). Unsere Betrachtungsweise giebt Aufschluss, warum sich die Säure von Melsens unter dem Einflusse von Basen oder Säuren nicht in Essigsäure und Schwefelsäure zerlegt; die metaleptischen Elemente der ersteren sind verändert. Das Gesagte lässt sich in gleicher Weise auf Mitscherlich's Benzoëschwefelsäure anwenden. Liebig hat bei dieser die Veränderung des organischen Radikals schon angedeutet, indem er sie Benzoëunterschwefelsäure nennt.

Wir bemerken noch, dass gerade in diesen Fällen das Gesetz Gerhardt's und die Gleichung Strecker's anwendbar sind, weil die Summe der Basicitäten = 3 ist; das Produkt muss hiernach zweibasisch sein; allein dies spricht eben gegen die Ansicht beider.

Noch einen Beweis für die Richtigkeit unserer Gleichung werden wir finden, wenn wir die Beziehung untersuchen, welche zwischen den Erscheinungen, die uns jetzt beschäftigen, und denen der Metalepsie bestehen; wir werden dabei den chemischen Charakter der Paarungserscheinungen besser erkennen.

Bekanntlich ersetzen die Haloide, wenn sie auf die Säuren, Alkohole und andere Hydride reagiren, nicht allen Wasserstoff; der im metallischen Zustande sich befindende Wasserstoff wird von ihnen nie vertreten. Die metaleptische Substitution verändert also die chemischen Funktionen, wie die Basicität und den Grad der Paarung nicht. Diese beiden Erscheinungen gehen, unabhängig von einander, nebeneinander her, weil der chemische Werth der Elemente, die bei denselben eine Rolle spielen, wesentlich verschieden ist. Daher sind auch die Grade der Metalepsie

*) Wir haben schon ähnliche Beispiele von Isomerie in der Isäthionsäure und Methionsäure einerseits und der Schwefelweinsäure andrerseits.

gänzlich andere als die der Paarung. Dasselbe findet bei den Erscheinungen der Nitrosubstitutionen statt; zwar ist man über diesen Punkt noch nicht einig, doch lässt sich eine der Ansicht Gerhardt's und Strecker's entgegengesetzte Meinung aufstellen.

Im Allgemeinen scheint G. auf den Unterschied zwischen den Erscheinungen der Paarung und denen der Metalepsie keinen grossen Werth zu legen, indem er die ersteren als Substitutionen durch Rückstände, die letzteren als Substitutionen durch einfache Körper bezeichnet. Hiernach rechnet er die Nitrosubstitution als Substitutionen durch den Rückstand NO_2H zu den Paarungserscheinungen und sucht mithin sein Gesetz der Basicität auf dieselbe anzuwenden. S. ist in denselben Irrthum verfallen, und seine Gleichung fügt sich demselben. Allein die Nitrosubstitutionen beziehen sich auf andere Elemente als diejenigen sind, welche eine doppelte Zersetzung bei den Paarungserscheinungen eingehen, und stehen mithin zu der Basicität und dem Grade der Paarung der organischen Verbindungen in keiner Beziehung. Uebrigens beweisen die chemischen Eigenschaften der Nitroverbindungen hinlänglich, dass diese keine gepaarten Verbindungen sind, da sie nie, wie die letzteren, unter dem Einflusse von Säuren oder Basen in die primären Verbindungen (Salpetersäure und die organische Substanz, aus welcher sie entstanden sind) zerlegt werden können; und in welchem Grade auch die Substitution stattgefunden haben mag, so können sie doch, ohne sich zu zersetzen, mit anderen Körpern gepaarte Verbindungen eingehen.

Wir sind somit zu folgenden Resultaten gelangt:

1) Die Erscheinung der Paarung ist eine doppelte Zersetzung oder Substitution, bei welcher die Elemente, welche metallischen Werth besitzen, mit organischen Gruppen vertauscht werden.

2) Die Folge einer Paarung ist die Elimination von Elementen, welche so zu sagen einen mineralischen (metallischen, amphiden, haloiden) Werth haben, der sein Maximum da erreicht, wo sich die organischen Gruppen unter dem Einflusse eines einzigen mineralischen Elements

(selten zweier: Stickstoff oder Sauerstoff) ordnen; dieses bedingt den Typus.

3) Die Erscheinungen der Paarung gleichen den doppelten Zersetzungen der Salze, insofern die wirksamen Elemente einen ähnlichen Werth haben, und bei beiden keine Veränderung des Zustandes stattfindet. Sie unterscheiden sich dagegen von denen der Metalepsie, welche sich auf andere Elemente erstrecken und mit welchen Veränderungen des Zustandes verbunden sind, weil eine wirkliche Verbrennung des Wasserstoffs vor sich geht, der aus dem metaleptischen Zustand in den metallischen (z. B. in der Chlorwasserstoffsäure) übergeht.

LXXXVIII.
Untersuchungen aus dem Gebiete der organischen Chemie.

Von

Adolph Strecker.

(Compt. rend. XXXIX, 49.)

1) *Ueber die Zusammensetzung der Gerbsäure.*

Die Gerbsäure und die Gerbstoffe haben, wie aus meinen Untersuchungen hervorgeht, eine viel complicirtere Zusammensetzung, als man bisher glaubte. Unter der Einwirkung der Mineralsäuren, Alkalien oder Fermente zerlegen sie sich, indem sie die Elemente von Wasser aufnehmen, in Glucose und eine neue Säure. Diese Zerlegung, welche ich vor zwei Jahren bekannt gemacht habe, hat als Ausgangspunkt zur Bestimmung der Zusammensetzung des Moleküls der Gerbsäure gedient.

Nach den Analysen von Pelouze, Liebig und Berzelius kommt dem Molekül der Gerbsäure die Formel $C_{18}H_8O_{12}$ zu, und man nimmt an, dass in den neutralen

Salzen 3 Aequivalente Wasser dieser Formel durch 3 Aeq. Metalloxyd vertreten sind. Allein man kennt ein einziges Tannat (das gerbsaure Bleioxyd), in welchem der Kohlenstoff und das Metall in dem Verhältniss von 18 : 3 Aeq. enthalten sind.

Da ich aus der Zerlegung der Gerbsäure in Glucose ($C_{12}H_{12}O_{12}$) und Gallussäure ($C_{14}H_6O_{10}$) erkannte, dass diese Formel dem Molekül der Säure nicht entsprechen kann, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt, um die richtige Formel der Gerbsäure zu finden. Die Resultate, die ich erhalten habe, theile ich in Folgendem mit.

Um völlig reine Gerbsäure zu erhalten, habe ich die nach der Methode von Pelouze dargestellte Säure auf doppelte Weise behandelt. Ich löste einen Theil in reinem Aether und fällte die Lösung durch Wasser; den andern Theil löste ich in Wasser und fällte ihn durch Aether. Man erhält so zwei oder drei verschiedene Schichten, von denen die mit der ätherischen Flüssigkeit getränkte Gerbsäure die schwerste ist. Ich löste in Wasser und verdunstete die syrupdicke Flüssigkeit in der Leere. Der Rückstand wurde bei 120° getrocknet und analysirt.

Zehn Verbrennungen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, zu welchen Säure von sieben verschiedenen Bereitungen verwendet wurde, führten zu der Formel

$$C_{54}H_{22}O_{34}.$$

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	Berechn.	
Kohlenstoff	52,5	52,2	52,2	52,2	52,2	52,3	52,1	52,2	52,3	52,3	C_{54}	52,4
Wasserstoff	3,8	3,8	3,7	3,7	3,6	3,9	3,8	3,6	3,7	3,5	H_{22}	3,6
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	O_{34}	44,0
												100,0

Nach dieser Formel kann die Zerlegung der Gerbsäure in Gallussäure und Glucose durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_{54}H_{22}O_{34} + 8HO = 3(C_{14}H_6O_{10}) + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Diese Gleichung wird durch die Menge der Gallussäure und Glucose, welche man bei der Zersetzung der Gerbsäure erhält, bestätigt. Von ersterer fand Wetherill 87 p. C. (im Maximum); an Glucose habe ich bis gegen 22 p. C. gefunden.

Die Menge Wasser, welche in dem Molekül $C_{54}H_{22}O_{34}$ durch Metalloxyd vertreten werden kann, habe ich direct durch Digestion der Säure mit Bleioxyd und durch die Analyse der neutralen und basischen Salze bestimmt. Bei Anwendung der ersten Methode fand ich, dass die Säure 4,4 p. C. oder 3 Aequiv. Wasser verliert. Dies wurde durch die Analyse der durch Fällung erhaltenen Bleisalze bestätigt, in welcher die Zusammensetzung der wasserfreien Säure durch die Formel $C_{54}H_{19}O_{31}$ ausgedrückt wird, die sich durch 3 Aeq. Wasser von der vorhergehenden unterscheidet. Die Niederschläge, welche man durch Gerbsäure und essigsaures Bleioxyd erhält, enthalten auf 54 Aequiv. Kohlenstoff 3 bis 10 Aequiv. Bleioxyd.

Die Analysen, welche Pelouze, Liebig, Berzelius, Mulder und Büchner mit gerbsauren Salzen ausgeführt haben, stimmen mit der neuen Formel überein, wenn man annimmt, dass einige Salze bei 100° nicht alles Wasser verlieren, oder dass dieselben nicht vollständig getrocknet waren.

Nach Berzelius verbindet sich die Gerbsäure mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, wenn man dieselbe zu einer Lösung von Gerbsäure in Wasser setzt. Es entstehen Niederschläge, welche sich anfangs lösen, bis die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Schwefelsäure oder Salzsäure enthält.

Bei der Analyse dieser Niederschläge ergab sich, dass dieselben nur aus Gerbsäure bestehen, welche mit der sauren Flüssigkeit, aus welcher sie erhalten worden sind, getränkt ist. Das schwefelsaure Tannin enthält nur 2 bis 4 p. C. Schwefelsäure, und das chlorwasserstoffsaure Tannin verliert in der Leere über ungelöschtem Kalk seinen Salzsäuregehalt vollständig. Uebrigens unterscheiden sich diese Niederschläge durchaus nicht von Gerbsäure, welche mit einer Mineralsäure angesäuert ist. Die Fällung einer Gerbsäurelösung durch Mineralsäuren geht also ganz so vor sich, wie die Fällung durch Kochsalz oder andere Alkalisalze und selbst durch Aether, und ist durch die geringere Löslichkeit des Tannins in dem veränderten Lösungsmittel zu erklären.

Die Gallussäure, welche nach Einigen in der Formel $C_{14}H_6O_{10}$ 4 oder 2 Aequiv. Wasser enthält, ist nach meinen Analysen dreibasisch und das gelbe Bleisalz, welches Liebig und Büchner für ein neutrales Salz von der Formel $4PbO, C_{14}H_2O_6$ halten, ist ein basisches Salz, welches bei 120° getrocknet entsprechend der Formel

$$4PbO, C_{14}H_3O_7 \text{ oder } 3PbO, C_{14}H_3O_7 + PbO$$

zusammengesetzt ist.

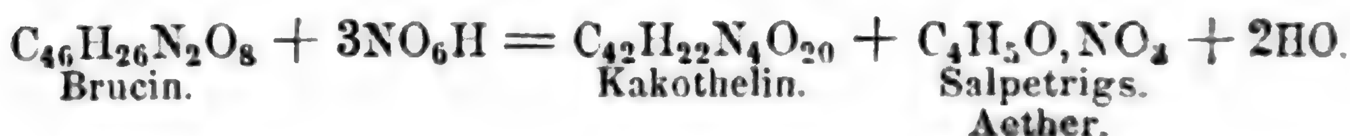
Fünf Analysen, welche mit Substanz von verschiedener Bereitung angestellt wurden, gaben 75,9 bis 76,1 p. C. PbO, welche Zahlen viel besser mit der letztern Formel als mit der von Liebig und Büchner angenommenen übereinstimmen.

2) *Ueber die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure.*

Die überraschende Reaction des Brucins mit Salpetersäure, bei welcher sich zwei farblose Körper, indem sie zusammentreffen, unter Entwicklung eines Gases roth färben, ist bis jetzt trotz der Versuche von Gerhardt, Liebig, Laurent und Rosengarten unerklärt geblieben.

G. hat gefunden, dass das entweichende Gas, das er nicht condensiren konnte, den Geruch und einige andere Eigenschaften des salpetrigsauren Aethyloxyds besitzt. Lg. hat unter Einwirkung von vielleicht verdünnter Salpetersäure eine Flüssigkeit erhalten, welche schwerer als Wasser war und bei 70° siedete; dieselbe war also ganz verschieden von dem salpetrigsauren Aether. Lt. wiederholte G.'s Versuche und condensirte bei starker Abkühlung eine Flüssigkeit, welche er, ohne sie sieden zu sehen, bei einer Temperatur, die + 10° nicht überstieg, rectificirte. Bei der Analyse derselben erhielt er 29,0 p. C. Kohlenstoff und 6,1 p. C. Wasserstoff. Obgleich nun der salpetrigsaure Aether 32,0 p. C. Kohlenstoff und 6,6 p. C. Wasserstoff enthält, so glaubt doch Lt. bewiesen zu haben, dass diese Flüssigkeit salpetrigsaurer Aether war. Auch hat Lt. den gelben Körper analysirt, welcher in der Retorte zurückbleibt, wenn die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure vollendet ist; er nennt denselben *Kakothelin* und

schreibt ihm nach zwei wenig übereinstimmenden Analysen die Formel $C_{42}H_{22}N_4O_{20}$ zu. Die Zersetzung soll in folgender Weise vor sich gehen:



$$\underset{\text{Brucin.}}{C_{46}H_{26}N_2O_8} + 3NO_6H = \underset{\text{Kakothelin.}}{C_{42}H_{22}N_4O_{20}} + \underset{\text{Salpetrigs. Aether.}}{C_4H_5O,NO_4} + 2HO.$$

R., welcher diese Formel durch quantitative Bestimmungen controliren wollte, fand, dass der brennbare und flüchtige Körper, welcher entweicht, Kohlenstoff und Wasserstoff fast im Verhältniss von 4 : 6 Aequivalenten enthält, so dass es also kein reiner salpetrigsaurer Aether sein kann. Uebrigens hat er bei der Analyse des gelben Körpers Zahlen erhalten, die sich zwar der Formel Lt.'s ziemlich anschliessen, derselben aber doch nicht vollkommen entsprechen. Da R. weder das flüchtige Produkt condensiren, noch das Aequivalent des Kakothelins durch die Analyse seiner Verbindungen bestimmen konnte, entnimmt er seinen Versuchen den einzigen Schluss, dass die Formel L.'s die Zersetzung des Brucins nicht richtig ausdrückt.

Es schien mir von grossem Interesse zu sein, zu entscheiden, ob bei dieser Reaction salpetrigsaurer Aether gebildet wird, da dies das erste Beispiel für die Bildung von Aethylverbindungen aus einem andern Körper als Zucker und Alkohol wäre. Was das Aethylamin betrifft, welches man aus verschiedenen Alkaloïden erhalten haben will, so ist noch nicht erwiesen, dass dies nicht der mit diesem isomere Körper, das Dimethylamin, gewesen ist.

Ich habe die Versuche von Gerhardt und Laurent mit 28 Grm. geschmolzenem Brucin wiederholt. Das entweichende Gas wurde durch ein System von Apparaten geleitet, deren erster eine Kalilösung von 1,2 spec. Gew. enthielt; ein zweiter war mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, ein dritter mit Chlorcalcium gefüllt; ein vierter war mit einer Kältemischung umgeben, und wurde bis auf —40° abgekühlt.

In dem abgekühlten Gefässe condensirte sich eine sehr bewegliche Flüssigkeit, die erst grün war, sich aber bald gelb färbte.

Während der ganzen Operation strichen durch diese Flüssigkeit Gasblasen, welche sich an der Luft rothgelb färbten.

Die condensirte Flüssigkeit (3 bis 4 Grm.) ist sehr flüchtig; siedet bei —12,5°; ihr Geruch erinnert an den des salpetrigsauren Aethers; sie brennt mit einer blassgrünlichen Flamme.

Um die Flüssigkeit zu analysiren, leitete ich die Dämpfe derselben über rothglühendes Kupferoxyd und Kupfer, und bestimmte die relative Menge der Kohlensäure und des Wassers, so wie in einem anderen Versuche das Verhältniss zwischen der Kohlensäure und dem Stickstoffgas. So habe ich das Verhältniss C_2H_3N gefunden. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wurde durch alkoholische Kalilösung zersetzt.

Nach einiger Zeit setzten sich Krystalle von salpetrigsaurem Kali ab, welche in salpetrigsaures Silberoxyd verwandelt wurden.

Diese Versuche beweisen deutlich, dass diese Flüssigkeit salpetrigsaures Methyloxyd, C_2H_3O, NO_3, ist.

Ueberdies stellte ich mir diese Verbindung mittelst Holzgeist, Salpetersäure und arseniger Säure dar; sie besass dieselben Eigenschaften wie der aus Brucin gewonnene, flüchtige Körper und bei der Analyse ergab sich dieselbe Zusammensetzung.

Die Reaction der Salpetersäure auf das Brucin geht so rein vor sich, dass man die Menge des salpetrigsauren Methyloxyds, welches aus 1 Aeq. Brucin erhalten wird, bestimmen kann. Hierzu bediente ich mich eines Apparats von ähnlicher Einrichtung, als der erste, anstatt jedoch das Produkt zu condensiren, verbrannte ich es mit Kupferoxyd und bestimmte die Menge der Kohlensäure und des Wassers. So fand ich, dass 1 Aequiv. Brucin (394 Theile) 2,1 Aeq. Kohlensäure und 2,98 Aeq. Wasser gab, welche aus 1 Aeq. salpetrigsaurem Methyloxyd hervorgingen.

Diese Resultate stehen mit den Versuchen von Rosengarten und Gerhardt in Einklang, obgleich beide die wahre Natur des flüchtigen Produkts nicht erkannt haben. Laurent's Versuche sind mir jedoch unerklärlich. Das

Produkt, welches Liebig erhielt, halte ich für salpetersaures Methyloxyd, welches nach Dumas und Peligot bei 66° siedet und schwerer als Wasser ist. Wahrscheinlich hat sich die salpetrige Säure in der verdünnten und warmen Flüssigkeit in Salpetersäure und Stickstoffoxyd verwandelt, und die erstere hat sich mit dem Methyloxyd verbunden.

Auch in Betreff der nicht flüchtigen Produkte dieser Reaction kann ich mit Laurent nicht übereinstimmen. Der gelbe Körper, welcher sich beim Verdünnen der in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit mit Wasser niederschlägt, und welchen ich Kakothelin nenne, ist nicht das einzige nichtflüchtige Produkt, sondern es bildet sich auch eine sehr grosse Menge Oxalsäure. Unter den flüchtigen Produkten fand ich ausserdem eine grosse Menge Stickstoffoxyd und Kohlensäure. Letztere ist jedoch nur ein secundäres Zersetzungsprodukt der Oxalsäure. —

Für das Kakothelin fand ich die Formel:

$$C_{40}H_{22}N_4O_{18}.$$

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
C_{40}	51,9	52,1
H_{22}	4,8	4,9
N_4	12,1	12,6
O_{18}	31,2	
	100,0	

Die Richtigkeit der Formel bewies ich auf doppelte Weise: einmal bestimmte ich die Menge Oxalsäure und Kohlensäure, welche sich bei der Reaction der Salpetersäure auf Brucin bilden, und fand, dass von 46 Aequiv. Kohlenstoff des Brucins 4 Aequiv. in Form von Oxalsäure und Kohlensäure abgeschieden werden. Rechnet man nun von den 46 Kohlenstoffäquivalenten des Brucins die zwei des Methyls und diese 4 ab, so findet man, dass das Kakothelin 40 enthalten muss.

Andrerseits gelang mir es, das Aequivalent des Kakothelins durch die Analyse constanter Verbindungen zu bestimmen. Dasselbe ist zwar nur eine Nitrobase; allein die Verbindungen dieser Base mit den Säuren werden durch Wasser zersetzt. Setzt man eine Lösung von Platinchlorid zu einer Lösung von Kakothelin in Salzsäure, so entsteht

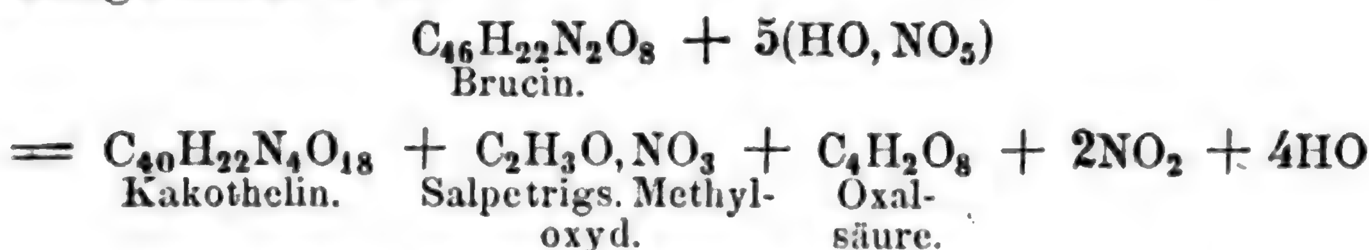
nach einigen Stunden ein krystallinischer Niederschlag, welcher 14,8 p. C. Platin enthält. Dies entspricht der Formel:

$$C_{40}H_{22}N_4O_{18} + HCl + PtCl_2.$$

Das Kakothelin verbindet sich auch mit Metalloxyden. Mit Baryt erhielt ich eine lösliche Verbindung von der Form:

$$C_{40}H_{22}N_4O_{18} + BaO.$$

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Zersetzung des Brucins durch Salpetersäure durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:



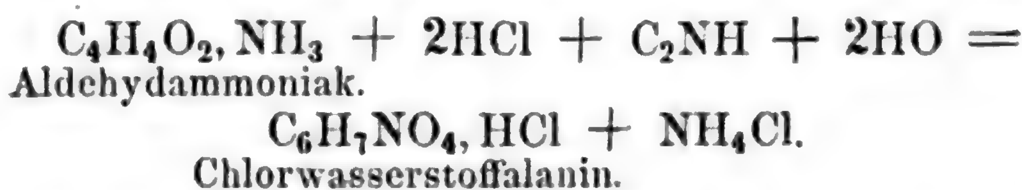
$$\underset{\text{Brucin.}}{C_{46}H_{22}N_2O_8} + 5(HO, NO_5)$$

$$= \underset{\text{Kakothelin.}}{C_{40}H_{22}N_4O_{18}} + \underset{\text{Salpetrigs. Methyloxyd.}}{C_2H_3O, NO_3} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_4H_2O_8} + 2NO_2 + 4HO$$

Das Brucin enthält demnach den Kohlenstoff in drei verschiedenen Gruppen. Die eine ist die des Methyloxyds, die andern werden durch Salpetersäure in Kakothelin und Oxalsäure verwandelt. Das Kakothelin ist jedenfalls eine Nitroverbindung, welche 2 Aequiv. Untersalpetersäure enthält, so dass sie von der normalen Base $C_{40}H_{24}N_2O_{10}$ abzuleiten ist, welche sich von dem Chinin nur durch 6 Aeq. Sauerstoff unterscheidet.

3) *Ueber das Hydrocyanaldin.*

Dampft man ein Gemisch von Aldehydammoniak und Cyanwasserstoffsäure mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade ab, so erhält man, wie ich vor einigen Jahren gefunden habe, einen Rückstand von Salmiak und Chlorwasserstoff-Alanin.



$$\underset{\text{Aldehydammoniak.}}{C_4H_4O_2, NH_3} + 2HCl + C_2NH + 2HO =$$

$$\underset{\text{Chlorwasserstoffalanin.}}{C_6H_7NO_4, HCl} + NH_4Cl.$$

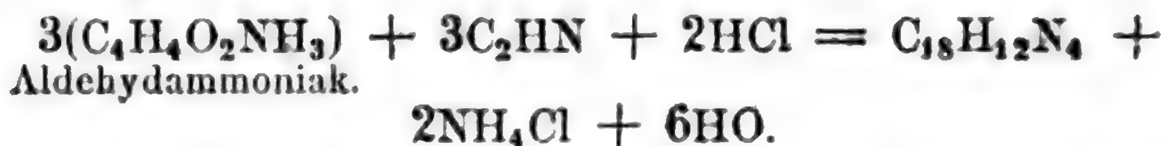
Eine ganz andere Reaction tritt ein, wenn das Gemisch nicht erhitzt wird. In letzterm Falle bilden sich in der Flüssigkeit nach einem Tage farblose Krystalle, die allmählich zunehmen. Diesen Körper nenne ich *Hydrocyanaldin.* Er ist geschmacklos, ohne Reaktion auf Pflanzen-

farben, löst sich in Wasser und Aether, leichter noch in Alkohol. Er schmilzt bei wenig hoher Temperatur und sublimirt bei mässiger Wärme. Schnell erhitzt zersetzt er sich unter Verbreitung eines dem der Cyanwasserstoffsäure ähnlichen Geruchs. Die Lösung dieses Körpers wird selbst nach Zusatz von Salpetersäure durch Silbersalze nicht gefällt; erhitzt man jedoch diese Lösung, so schlägt sich Cyansilber nieder und es entweicht Aldehyd. Beim Erhitzen mit Kali entwickelt das Cyanaldin Ammoniak, und die Lösung bräunt sich unter Abscheidung von Aldehydharz.

Die Analyse des Hydrocyanaldin führte zu der Formel:

$$C_9H_6N_2 \text{ oder } C_{18}H_{12}N_4$$

und die Entstehung desselben erklärt sich durch die Gleichung:



$$\underset{\text{Aldehydammoniak.}}{3(C_4H_4O_2NH_3)} + 3C_2HN + 2HCl = C_{18}H_{12}N_4 + 2NH_4Cl + 6HO.$$

Die Reaction ist der Bildung des Thialdin analog:

$$3(C_4H_4O_2NH_3) + 6HS = \underset{\text{Thialdin.}}{C_{12}H_{13}NS_4} + 2NH_4S + 6HO.$$

Das Hydrocyanaldin unterscheidet sich jedoch wesentlich von dem Thialdin, besonders dadurch, dass es keine entschiedene Base ist, wenigstens gelang mir es nicht, salzähnliche Verbindungen mit dem Hydrocyanaldin darzustellen.

4) *Ueber eine neue Bildung der Propionsäure.*

Wenn man (nach Bensch's Verfahren) ein Gemisch von Rohrzucker (der mit ein wenig Weinsäure gekocht ist), Kreide und altem Käse an einem warmen Orte einer Temperatur von 30° aussetzt, so gerinnt die Masse nach 10 oder 8 Tagen zu einem dicken Brei von milchsaurem Kalk. Die Mutterlaugen enthalten eine geringe Menge Mannit, die man nur schwer ausziehen kann. Nach meinen Versuchen verhält sich das Gemisch bei niederer Temperatur ganz anders. Die Gährung geht dann nur langsam vor sich und es bildet sich eine sehr grosse Menge Mannit. Als ich das nach Bensch's Vorschrift mit 5 Kilogrm.

Zucker bereitete Gemisch im Winter in einem nur am Tage geheizten Zimmer sich selbst überliess, bildeten sich erst nach zwei oder drei Monaten Krusten von milchsaurem Kalk. Die durch Eindampfen concentrirte Mutterlauge lieferte aufs Neue milchsauren Kalk, aber auch eine Menge Mannitkrystalle, die durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnten. Die Menge des milchsauren Kalks schien die des Mannits nicht zu übersteigen.

Nach Pelouze und J. Gay-Lussac giebt der Runkelrübensaft bei der schleimigen Gährung ebenfalls viel Mannit; allein diese Gährung geht unter andern Umständen vor sich.

Ein Gemisch, welches Krusten von milchsaurem Kalk abgesetzt hatte, wurde während des Sommers an einen Ort gestellt, dessen Temperatur 20 bis 22° nicht überstieg und das verdunstete Wasser von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach einigen Monaten schied ich die flüchtigen Säuren, welche sich gebildet hatten, ab. Es fanden sich nicht einmal Spuren von Buttersäure, wohl aber grosse Mengen von Propionsäure und Essigsäure. Die beiden Säuren wurden nach Liebig's Methode durch theilweise Sättigung mit Kali und Destillation getrennt. Die Propionsäure ging zuerst über; der Rückstand enthielt die Essigsäure.

Mit der Propionsäure stellte ich folgende Salze dar, welche analysirt worden sind:

$KO, C_6H_5O_3$ dünne Lamellen.

$NaO, C_6H_5O_3 + 2HO$ eine amorphe, an der Luft getrocknete Masse.

$BaO, C_6H_5O_3 + HO$ rhombische Krystalle, welche sich bei 15° in 1,3 Theilen Wasser lösen.

$CaO, C_6H_5O_3 + HO$ seidenartige Flittern.

$CuO, C_6H_5O_3 + HO$ grüne, wahrscheinlich mit dem essigsauren Salze isomorphe Krystalle.

$2PbO, C_6H_5O_3$ Nadeln.

5) *Ueber einige Verbindungen des Hydrargyromethyls und Hydrargyräthyls*).*

Frankland hat vor einiger Zeit gefunden, dass Jodmethyl und Jodamyl bei Gegenwart von Quecksilber und unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen Krystalle liefern, deren Zusammensetzung den Formeln

$$C_2H_3Hg_2J \text{ und } C_{10}H_{11}Hg_2J$$

entspricht; er nennt diese Verbindungen Jodüre des Hydrargyromethyl und Hydrargyramyl. Die entsprechende Verbindung mit Jodäthyl konnte er nicht erhalten, obgleich man vermuthen konnte, dass sie existire.

Noch bevor mir Frankland's Versuche bekannt wurden, hatte ich das Jodür des Hydrargyräthyl bereits dargestellt, welches man leicht aus einem Gemische von Jodäthyl und Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung des diffusen Lichts erhält. Es bilden sich nach einiger Zeit Krystalle, die sich vermehren, bis die ganze Flüssigkeit erstarrt. Die Krystalle lösen sich in siedendem Alkohol oder Aether und werden beim Erkalten in dünnen, farblosen, starkglänzenden Blättern wieder abgeschieden. Sie sublimiren schon bei 100°, schmelzen aber erst bei höherer Temperatur. Sie sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Ammoniak und Kalilauge; aus letzterer kann man sie unverändert wieder krystallisirt erhalten. Die Analyse führte zu der Formel $C_4H_5Hg_2J$. Durch salpetersaures Silber erhält man Jodsilber und salpetersaures Hydrargyräthyl $C_4H_5Hg_2O, NO_5$, welches beim Verdunsten in farblosen Prismen krystallisirt. Kochsalz fällt aus der wässerigen Lösung dieses Salzes das Chlorür des Hydrargyräthyls $C_4H_5Hg_2Cl$, welches sich in seinen Eigenschaften von dem Jodür nicht unterscheidet. Diese Aethylverbindungen zersetzen sich in den Sonnenstrahlen und deshalb hat sie F. nicht erhalten. Ich habe auch das salpetersaure Hydrargyromethyl dargestellt, und für dasselbe die Formel $C_2H_3Hg_2O, NO_5 + HO$ gefunden.

---

*) Vergl. Dünhaupt's Untersuchung dies. Journ. LXI, p. 423.

6) *Ueber die Constitution des Chinin.*

Sowohl über die elementare Zusammensetzung als über das Aequivalent des Chinins herrschen verschiedene Ansichten. Nach Laurent entspricht die elementare Zusammensetzung des Chinins der empirischen Formel

$$C_{19}H_{11}NO_2,$$

nach Liebig der Formel

$$C_{20}H_{12}NO_2.$$

Die Analyse des reinen Chinins kann hierüber leicht entscheiden. Ich habe mir diese Base aus käuflichem schwefelsauren Chinin in reinem Zustande dargestellt; letzteres erhielt ich schon sehr rein von Merck, doch wurde es noch wiederholt umkrystallisirt. Das bei 120⁰ getrocknete Chinin wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt. Ich erhielt das Verhältniss $C_{20}H_{12}NO_2$, oder in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff	74,1	74,0	74,1
Wasserstoff	7,4	7,5	7,5
Stickstoff	8,6	—	—
Sauerstoff	9,9	—	—
	100,0		

Diese Formel wurde noch durch die Analyse mehrerer Verbindungen bestätigt.

Salpetersaures Chinin. Das mit salpetersaurem Baryt gefällte schwefelsaure Chinin gab bei freiwilliger Verdunstung farblose rhombische Krystalle. Die Analyse der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Verbindung führte zu der Formel

$$C_{40}H_{24}N_2O_4, HO, NO_5,$$

oder in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	62,0	62,1
Wasserstoff	6,5	6,6

Das *schwefelsaure Chinin*, aus welchem ich das Chinin dargestellt habe, gab bei 120⁰ getrocknet 10,7 und 10,8 p. C. Schwefelsäure. Die Formel

$$C_{40}H_{24}N_2O_4, HO, SO_3$$

verlangt 10,7 p. C. Schwefelsäure.

Eine alkoholische Chininlösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einer kleisterartigen Masse, die sich nach einiger Zeit in farblose Krystalle verwandelt. Dieselben sind eine Verbindung von Chinin mit salpetersaurem Silber; sie lösen sich nur in 300 Theilen kaltem Wasser. Die Analyse führte zu der Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4, AgO, NO_5$.

Das Aequivalent des Chinin wird nach Einigen durch die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$, nach Andern durch $C_{40}H_{24}N_2O_4$ ausgedrückt. Zufolge der ersten Ansicht ist das Salz

$$C_{20}H_{12}NO_2, HO, SO_3$$

neutrales schwefelsaures Chinin, und das andere Sulfat:

$$C_{40}H_{24}N_2O_4, HO, SO_3$$

muss ein basisches Salz sein.

Nach der andern Ansicht ist das letztere Salz das neutrale, und das Salz $C_{20}H_{12}NO_2, HO, SO_3$ ist ein saures, welches durch die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4, 2HO, 2SO_3$ bezeichnet werden muss.

Wieder Andere nehmen an, dass das Aequivalent des Chinins durch die Formel $C_{20}H_{12}NO_2$ repräsentirt wird; sie betrachten aber das Molekül des Chinins als aus zwei Aequivalenten zusammengesetzt, so dass das Molekül

$$= C_{40}H_{24}N_2O_4$$

wäre.

Nach dem, was bis jetzt bekannt ist, kann man weder der einen noch der andern Ansicht entschieden den Vorzug geben; doch glaube ich durch folgende Versuche Aufschluss gewonnen zu haben.

Löst man ein Gemisch von Jodäthyl und Chinin in Aether, so erhält man nach einigen Stunden Krystalle, die sich mit der Zeit vermehren. Dieselben lösen sich leicht in kochendem Wasser und scheiden sich in langen, um einen gemeinsamen Mittelpunkt gruppirten Nadeln wieder aus. Sie sind farblos, seidenglänzend und von bitterm Geschmack; bei 100° verlieren sie kein Wasser, und bei höherer Temperatur schmelzen sie ohne sich zu zersetzen.

Die Analyse gab die Formel $C_{44}H_{29}N_2O_4J$ oder in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff	55,0	55,0	54,8
Wasserstoff	6,0	6,2	6,2
Jod	26,5	26,4	

Die Entstehung dieser Verbindung, welche ich *Jodür des Aethylchinins* nenne, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$C_{40}H_{24}N_2O_4 + C_4H_5J = C_{44}H_{29}N_2O_4J.$$

Eine analoge Verbindung erhält man mittelst Jodmethyl. Das *Jodür des Methylchinins* besitzt die Formel

$$C_{42}H_{27}N_2O_4J$$

oder in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	54,1	54,2
Wasserstoff	5,8	5,9
Jod	27,2	26,9

Die wässrige Lösung dieser Jodüre wird durch Ammoniak nicht gefällt, und nur ein grosser Ueberschuss von Kali trübt sie. Der so erhaltene Niederschlag löst sich in kochendem Wasser und die Lösung giebt Krystalle, die mit den ersten identisch sind; das Jodür wird also durch Kalilauge nicht zersetzt, sondern es ist nur unlöslich in derselben. Bei Behandlung der Lösung mit Silberoxyd bildet sich Jodsilber, und die Flüssigkeit enthält eine sehr starke Base; sie absorbirt mit Heftigkeit Kohlensäure aus der Luft und giebt mit dieser alkalisch reagirende Krystalle. Diese Base, welche ich Aethylchinin nenne, wird beim Verdunsten der Lösung in der Leere in Form einer amorphen Masse erhalten, welche in Alkohol löslich ist und durch Aether aus der Lösung in farblosen Krystallen gefällt wird. Sie zersetzt sich schon bei 120°. Ich habe mit ihr folgende Salze dargestellt:

Neutral. schwefels. Aethylchinin	$C_{44}H_{29}N_2O_5, SO_3$
Saures „ „	$C_{44}H_{29}N_2O_5, SO_3 + HO,SO_3$
Chlorür des Aethylchinin	$C_{44}H_{29}N_2O_4, Cl$
Platindoppelsalz	$C_{44}H_{29}N_2O_4, Cl + HCl + 2PtCl_2$

Alle Eigenschaften dieser Verbindungen beweisen, dass das Aethylchinin zur vierten Classe der Hofmann'schen

Basen gehört. Es ist eine Base, welche dem Ammoniumoxyd, NH_4O, entspricht. Das Chinin ist also eine Nitrilbase (der dritten Classe) und enthält in dem Molekül

$$C_{40}H_{24}N_2O_4$$

drei zusammengesetzte Radicale. Hiernach ist kein Zweifel, dass das Molekül und das Aequivalent des Chinins durch die Formel $C_{40}H_{24}N_2O_4$ ausgedrückt werden muss. Was die zusammengesetzten Radikale betrifft, welche das Chinin constituiren, so habe ich bis jetzt nur Vermuthungen.

7) *Ueber die künstliche Darstellung des Zimmtöls.*

Ich habe vor einigen Jahren gezeigt, dass das Styron, welches man durch Behandlung des Styracin durch concentrirte oder alkoholische Kalilösung erhält, der Alkohol der Zimmtsäure ist, da er zu dieser in derselben Beziehung steht, wie der Alkohol zur Essigsäure. Wolff hat sogar gefunden, dass sich das Styron unter dem Einflusse oxydirender Mittel in Zimmtsäure verwandelt.

Neuerdings habe ich beobachtet, dass das Styron unter denselben Bedingungen, unter welchen der Alkohol Aldehyd giebt, das Aldehyd der Zimmtsäure oder Zimmtöl bildet.

Befeuchtet man Platinschwarz mit flüssigem Styron und überlässt das Gemenge der Einwirkung der Luft, so findet man nach einigen Tagen den grössten Theil des letzteren in das Aldehyd der Zimmtsäure umgewandelt, welches man von dem unveränderten Styron nach Bertagnini's Vorschrift abscheiden kann. Durch eine concentrirte Lösung von saurem schwefelsauren Kali erhält man Krystalle, die man zur Entfernung des Styrons mit Aether wäscht. Dieselben liefern auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure reines Zimmtsäurealdehyd. Dieselben Krystalle lösen sich in Salpetersäure, und nach einigen Augenblicken erhält man Krystalle von salpetersaurem Cinnamylhydrür.

Die Umwandlung des Styron in Cinnamylhydrür durch den Sauerstoff der Luft wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\text{Styron.}}{C_{18}H_{10}O_2} + 2O = \underset{\text{Cinnamylhydrür.}}{C_{18}H_8O_2} + 2HO$$

8) *Ueber die künstliche Darstellung des Taurins.*

Die Eigenschaften des Taurin liessen mich vermuthen, dass man dasselbe einstmals künstlich würde darstellen können. Redtenbacher hat schon versucht, es durch Aldehyd und zweifach-schwefligsaures Ammoniak zu bereiten, doch hat er nur einen isomeren Körper mit abweichenden Eigenschaften erhalten.

Ich habe folgende Versuche angestellt:

Schwefelsaures Methyloxyd C_2H_3O,SO_3 giebt mit Ammoniak das Sulfomethylan und Holzgeist, nach der Formel

$$2(C_2H_3O,SO_3)+NH_3=C_2H_5NS_2O_6+C_2H_4O_2$$

Man könnte vermuthen, dass man aus schwefelsaurem Aethyloxyd durch eine analoge Zersetzung Taurin erhalten würde:

$$2(C_4H_5O,SO_3)+NH_3=C_4H_7NS_2O_6+C_4H_6O_2$$

Schwefels. Aethyloxyd. Taurin.

allein ich fand, dass sich das schwefelsaure Aethyloxyd anders verhält, als das schwefelsaure Methyloxyd, indem sich eine gepaarte Säure bildet, welche ich früher unter dem Namen Sulfäthaminsäure beschrieben habe.

Ersetzt man das Ammoniak durch Methylamin, so konnte das schwefelsaure Methyloxyd Taurin geben:

$$2(C_2H_3O,SO_3)+C_2H_5N=C_4H_7NS_2O_6+C_2H_4O_2.$$

Ich habe diese Bildungsweise nicht versucht, da ich mich überzeugt hatte, dass das Taurin bei der Zersetzung durch Kali keine Spur Methylamin giebt.

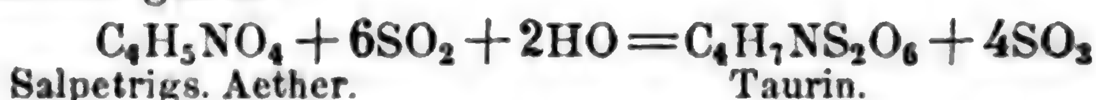
Salpetrigsaurer Aether, C_4H_5O,NO_3, den Gerhardt zu den Nitroverbindungen $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\NO_4\end{matrix}\right\}$ rechnet, würde unter Einwirkung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniak Taurin oder eine damit isomere Verbindung bilden, wenn er sich wie das Nitronaphtalin verhielte.

Bei der Reaction des Nitronaphtalin und des zweifach-schwefligsauren Ammoniaks findet nach Piria folgender Vorgang statt:

$$C_{20}H_7NO_4+6SO_2+2HO=C_{20}H_9NS_2O_6+4SO_3$$

Nitronaphtalin. Naphtionsäure.

Analog würde der salpetrigsaure Aether folgende Reaction geben:



$$C_4H_5NO_4 + 6SO_2 + 2HO = C_4H_7NS_2O_6 + 4SO_3$$

Salpetrigs. Aether. Taurin.

Allein diese Reaction tritt nicht ein; es entweicht Stickstoff, während sich Schwefelsäure und Aetherschwefelsäure bilden.

Isäthionsäure, welche man nach Regnault aus wasserfreier Schwefelsäure und ölbildendem Gas erhält, giebt ein Ammoniaksalz, das sich hinsichtlich seiner Zusammensetzung von dem Taurin nur durch die Elemente von zwei Aequivalenten Wasser unterscheidet.

$$NH_4O, C_4H_5O, 2SO_3 = C_4H_7NS_2O_6 + 2HO$$

Isäthions. Ammoniak. Taurin.

Dieses Salz schmilzt bei 120⁰ ohne Ammoniak zu entwickeln, und man kann erwarten, dass es bei höherer Temperatur Wasser verlieren wird. Zunächst überzeugte ich mich, dass das Taurin bis 240⁰ erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen oder zu schmelzen. Das isäthionsaure Ammoniak begann bei 200⁰ an Gewicht zu verlieren. Ich erhitzte es bis 230⁰ und erhielt es bei dieser Temperatur, bis es 11 p. C. an Gewicht verloren hatte. Die Masse wurde in Wasser gelöst, auf Zusatz von Alkohol entstand ein krystallinischer Niederschlag; die wässrige Lösung desselben gab bei freiwilligem Verdunsten grosse Krystalle, welche mit den aus Galle dargestellten Taurinkrystallen vollkommen identisch waren. Sie entwickeln, mit Kalilauge behandelt, kein Ammoniak und schlagen Barytsalze, wenn man sie mit Salpetersäure oder Königswasser kocht, nicht nieder. Beim Schmelzen mit Kali und Salpeter entweicht Ammoniak und der Rückstand enthält Schwefelsäure. Alle diese Eigenschaften stimmen mit denen des Taurin völlig überein und die Bildungsweise beweist, dass sich auch die Zusammensetzung von der des Taurins nicht unterscheidet. Das Produkt ist demnach mit dem Taurin der Galle identisch.

LXXXIX.
Ueber die Verbindungen des Glycerins mit Säuren.

Von

M. Berthelot.

(Ann. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XLI, p. 216.)

In dieser ausführlichen Abhandlung giebt der Verf. über die schon früher kurz (s. dies. Journ. LX, 193 und LXII, 133) mitgetheilten Resultate seiner Untersuchung die speciellen Details der Analysen, und wir entnehmen daraus die nöthigen Ergänzungen und neuen Thatsachen.

Eine bisher wenig bemerkte Eigenschaft des Glycerins, seine Flüchtigkeit, hatte der Verf. Gelegenheit zu beobachten, als er durch Gewichtsbestimmung die Zersetzungsprodukte des Monostearins mit Bleioxyd feststellen wollte. Das ausgeschiedene Glycerin, welches durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Bleioxyd befreit, dann gewaschen und eingedampft wurde, verlor während dieser Operation 15 p. C.

Tristearin, $C_{114}H_{110}O_{12} = 3.C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$, erhält man, wenn Monostearin mit dem 15—20-fachen Gewicht Stearinsäure 3 Stunden lang bis 270° erhitzt wird. Durch einfaches Zusammenschmelzen bildet sich diese Verbindung nicht, sondern das Produkt bleibt sauer. Durch Aether und Kalk gereinigt ist das Tristearin neutral und dem natürlichen Stearin ähnlich.

Bei der Vergleichung der zahlreichen Analysen, welche mit dem Stearin des Hammel- und Rinderfetts angestellt sind, ergiebt sich aus dem wechselnden Schmelzpunkt der gewonnenen Säure, dass sehr selten und nur wenn man die Reinigung so oft wiederholt, wie Duffy (s. dieses Journ. LVII, p. 335), eine Säure von 70° Schmelzpunkt erhalten wird. Diese letztere in Verbindung mit Glycerin ist es, welche am meisten dem Tristearin gleicht. Wenn man daher das natürliche Stearin hinlänglich gereinigt hat, so

wird es als identisch mit dem künstlichen anzusehen sein. Dass aber die Reinigung so schwer ist, liegt entweder in der Unzulänglichkeit der Lösungsmittel, oder in der wirklichen Verbindung verschiedener Fette, deren gegenseitige Anziehung sich der Trennung durch Lösungsmittel schliesslich widersetzt.

Die Margarinsäure bildet mit Glycerin zwei neutrale Verbindungen, *Monomargarin* und *Trimargarin*. Das erstere ist weiss, wenig in kaltem Aether löslich und krystallisirt in mikroskopischen, platten, kurzen, doppeltbrechenden Prismen, oder bei schneller Verdunstung der alkoholischen oder ätherischen Lösung in kleinen runden Körnern. Der Schmelzpunkt ist wie früher angeführt 56°, vorausgesetzt, dass die aus der ätherischen Lösung krystallisirte Substanz zuvor eine Zeit lang im Schmelzen erhalten und dann bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst einige Stunden überlassen wurde. Nimmt man aber die eben auskrystallisirte und im luftleeren Raum getrocknete Substanz, so bleibt der Schmelzpunkt 62°, bis man nicht etwa die Temperatur weit über diesen Punkt hinaus gesteigert hat. Lässt man das Rohr, in welchem (nach der jetzt bekannten Methode) der Schmelzpunkt bestimmt wird, nicht bis zur gewöhnlichen Temperatur wieder erkalten, sondern erhitzt bald nach dem Erstarren der Substanz das Wasserbad von Neuem, so fängt häufig das Fett schon bei 52°—53° wieder an zu schmelzen, wird aber dann bei dieser selben Temperatur, wenn sie lange Zeit angehalten wird, wieder fest und nimmt den normalen Schmelzpunkt wieder an. Die Berührung mit Wasser in dem Capillarrohr scheint, wie beim Aethal, den Schmelzpunkt des Fettes ein wenig zu erhöhen.

Das *Trimargarin* entsteht auf dieselbe Weise, wie nach der früheren Angabe des Verf. (a. a. O.) das Tetramargarin. Es schmilzt bei 60° und erstarrt bei 52°. Bei der Verseifung liefert es bei 60° schmelzende Säure. Die Analyse gab statt 76,4 nur 73,8 p. C. Kohlenstoff und der Verfasser glaubt daher, dass es mit andern weniger kohlenstoffhaltigen Verbindungen verunreinigt gewesen.

Wegen der durch seine Untersuchungen festgestellten

Eigenschaften bleibt der Verfasser bei seiner Behauptung stehen, dass Stearinsäure und Margarinsäure zwei bestimmte und beständige Körper seien, und fügt als Stützpunkt für diese Ansicht noch hinzu, dass wenn die Säuren mehrere Stunden lang bei 300—330° in geschlossenen Röhren erhalten werden, sich kein Gas entwickelt und kein Wasser abscheidet, dass die Säuren ihr krystallinisches Ansehen und ihre respectiven Schmelzpunkte beibehalten*).

Das natürliche Margarin scheint, hinlänglich rein dargestellt, mit dem künstlichen Trimargarin identisch zu sein.

Das *Monopalmitin*, aus Aether krystallisirt und im luftleeren Raum getrocknet, schmilzt erst bei 61° und zeigt in Bezug auf den Schmelzpunkt dieselben Abweichungen wie Monomargarin, wiewohl in weniger stark hervortretender Weise.

Was der Verf. früher (dies. Journ. LX, 198) Tetrapalmitin genannt hatte, beschreibt er jetzt als *Tripalmitin*. Die Analyse dieses Körpers gab 74,9 p. C. Kohlenstoff; die Rechnung verlangt 75,9 p. C. Es ist identisch mit dem natürlichen Palmitin, welches sich in Oliven-Palm-Oel und andern vegetabilischen Oelen findet und bisher häufig mit dem Margarin verwechselt wurde.

Das *Monoleïn* wird aus Oleïnsäure (nach Gottlieb's Methode gewonnen) und Glycerin in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohre dargestellt. Es zeigt dieselben Anomalien im Schmelzpunkt wie das Monomargarin. Es ist im leeren Raum flüchtig wie das natürliche Oleïn, wovon sich der Verf. durch directe Versuche überzeugte. Durch Alkohol und Essigsäure wird das Monoleïn nicht zersetzt (im Gegensatz zur frühern Angabe), selbst wenn es 107 Stunden bei 100° damit erhitzt wurde. Dasselbe gilt vom

*) Was diese Thatsachen gegen die Annahme, dass Margarinsäure aus Stearinsäure und Palmitinsäure bestehe, beweisen sollen, ist nicht recht einzusehen. Denn die Umwandlung der Stearinsäure in sogenannte Margarinsäure geschieht erst bei höherer Temperatur, und die Verbindung, welche in der sogen. Margarinsäure enthalten ist, lässt sich bekanntlich unverändert destilliren. Seine bei 60° erhaltene Margarinsäure scheint aber der Verf. nicht der fractionirten Fällung unterworfen zu haben. D. Red.

natürlichen Oleïn. Wässrige Salzsäure zersetzt beide, aber nach 96 Stunden noch nicht vollständig, alkoholische Salzsäure leichter. Monoleïn zersetzt sich an feuchter Luft und wird sauer. Natürliches Oleïn mit Wasser bis 225° erhitzt liefert Oleïnsäure von bemerkenswerther Reinheit und Glycerin.

Trioleïn bildet sich, wenn gleiche Tleile Glycerin und Oleïnsäure bis 200° erhitzt werden und das Produkt nach Entfernung des Wassers mit dem 15—20-fachen Gewicht Oleïnsäure von Neuem 4 Stunden lang einer Temperatur von 240° ausgesetzt wird. Das neutrale Fett wird alsdann mit Kalk, Aether und Thierkohle behandelt, die Lösung concentrirt und mit dem 10-fachen Volum Weingeist vermischt, wobei Trioleïn sich ausscheidet. Es ist bei und unter 10° flüssig, wird an der Luft nach einigen Tagen sauer und verseift sich schwer mit Bleioxyd. Die Analyse gab 77,4 p. C. Kohlenstoff und 11,8 p. C. Wasserstoff, was genau mit der Rechnung und mit der Zusammetzung des natürlichen Oleïns (nach Chevreul) übereinstimmt.

Darnach ist natürliches Oleïn und Trioleïn $= C_{114}H_{104}O_{12}$ $= 3.C_{36}H_{34}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$.

Das *Monovalerin*, $C_{16}H_{16}O_8$, zeigt ein bemerkenswerthes Verhalten gegen Wasser. Mit ½ Vol. Wasser bildet es eine klare Flüssigkeit, mit 1 Vol. Wasser vermischt es sich nicht mehr vollständig, mit 8—10 Vol. scheidet es sich in Wasser aus, mit 100 Vol. bildet es eine Emulsion.

Das *Divalerin* erstarrt bei —40° zu einer durchsichtigen halbweichen Masse. Mit ½ Vol. Wasser giebt es eine klare Lösung, mit 8—10 Vol. eine wenig beständige Emulsion und mit sehr viel Wasser keine Lösung. In Alkohol gelöst und der Luft ausgesetzt zersetzt es sich unter reichlicher Bildung von valeriansaurem Aether. Mit Ammoniak bildet es Valeramid; mit Wasser, Essigsäure und besonders mit Salzsäure giebt es bei 100° nach längerer Zeit Valeriansäure. An der Luft werden Mono- und Divalerin sauer ohne bemerkliche Absorption von Sauerstoff, denn letzterer, feucht mit der Substanz abgesperrt, wird nur schwach aufgenommen, wenn nicht etwa Messingfeilspähne gegenwärtig sind.

Trivalerin, $C_{36}H_{32}O_{12} = 3.C_{10}H_{10}D_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$, bildet sich, wenn Divalerin 8 Stunden lang mit dem 8—10-fachen Gewicht Valeriansäure bei 220° erhalten wird. Es ist ein neutrales Oel von schwachem, unangenehmen Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Mit kaltem Alkohol und Salzsäure liefert es in 2 Tagen Valerianäther und Glycerin.

Obwohl das von Chevreul im Delphinfett entdeckte Phocenin nicht rein dargestellt werden konnte, so zeigen doch alle seine Eigenschaften und die aus der Zersetzung erhaltenen Mengen des Glycerins, dass es aus Gemengen besteht, die den künstlichen Valerinen identisch sind.

Das *Monobutyrin* bleibt bei —40° flüssig. Werden 8 Vol. desselben nach und nach mit 1, 2, 3 Vol. Wasser vermischt, so bildet sich eine klare Lösung, 2 neue Vol. Wasser bewirken leichte Trübung, noch 13 Volum. eine beständige Emulsion, die erst bei Zusatz von 900 Vol. Wasser fast zur klaren Lösung wird. Mit Alkohol und Salzsäure liefert das Monobutyrin selbst in der Kälte Butteräther und Glycerin. Erhitzt man Glycerin, Butteräther und Salzsäure 102 Stunden lang bis 100°, so bildet sich Butyrin; ohne Zusatz von Salzsäure entsteht nur eine Spur.

Dibutyrin bildet sich nach den schon früher (a. a. O.) bezeichneten Methoden, und auch wenn man 1 Th. Glycerin mit 4 Th Buttersäure bis 200° erhitzt. Das vom Verf. auf die letztangeführte Weise erhaltene Produkt, welches er *Butyridin* nannte, ist nichts als Dibutyrin, hat aber etwas höheres spec. Gew. (= 1,084.) Das Dibutyrin wird an der Luft leicht sauer. Mit 1 Vol. Wasser bildet es eine klare Mischung, mit 2 Vol. Wasser nicht, mit 150—200 Vol. eine durchsichtige (?) Emulsion. Bei —40° bleibt es flüssig, bei 320° destillirt es unzersetzt über, wenn man nicht die Destillation bis zu Ende treibt. Mit Alkohol und Salzsäure liefert es in der Kälte schon nach kurzer Zeit Butteräther, dasselbe geschieht, wenn die alkoholische Lösung des Dibutyrin 3 Wochen lang der Luft ausgesetzt wird. Mit 1 Th. Wasser bei 220° erhitzt zersetzt es sich innerhalb 6 Stunden zu $^2/_3$ in Buttersäure, und diese Zersetzung scheint auch

bei gewöhnlicher Temperatur einzutreten, ohne dass der Sauerstoff eine Rolle dabei spielte.

Tributyrin, $C_{30}H_{26}O_{12} = 3.C_8H_8O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$, entsteht, wenn Dibutyrin mit dem 10—15-fachen Gewicht Buttersäure 4 Stunden lang auf 240° erhitzt wird. Es ist ein neutrales, in Aether und Alkohol sehr lösliches Oel von ähnlichem Geruch wie die andern Butyrine, und stechendem, dann bittern Geschmack. Spec. Gew. = 1,056 bei 8°.

Die Analogie des natürlichen Butyrins mit dem künstlichen ist dieselbe wie die des Phocenins zu den Valerinen.

Nach einigen Versuchen scheint es wahrscheinlich, dass auch eine saure Verbindung, d. h. Glycerinbuttersäure existire.

Dieselbe Zersetzbarkeit, welche Bernard an dem natürlichen Butyrin durch den Pancreassaft bemerkte, hat auch der Verf. am Monobutyrin und an dem Schweineschmalz beobachtet. Aus letzterem bildet sich ausser Glycerin eine bei 61° schmelzende fette Säure, aus ersterem Buttersäure. Speichel wirkt auf Monobutyrin nicht ein.

Das *Monacetin* mischt sich mit ½ Vol. Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich bei Zusatz von mehr Wasser trübt. Mit Alkohol und Salzsäure liefert es Essigäther und Glycerin.

Diacetin, $C_{14}H_{12}O_{10} = 2.C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 4\dot{H}$, entsteht beim Erhitzen sowohl von krystallisirter oder verdünnter Essigsäure mit überschüssigem Glycerin bis 200°, als auch von 1 Th. Glycerin mit 4—5 Th. Essigsäure. Dabei scheint sich indess auch, wie beim Butyrin, eine Glycerinessigsäure zu bilden. Das Diacetin hat dieselben Eigenschaften, welche der Verf. in der frühern Mittheilung dem Acetidin zutheilt, dessen er jetzt nicht mehr gedenkt. Es ist nur hinzuzufügen, dass das Diacetin in Benzin und Schwefelkohlenstoff sich löst und dass das nicht destillirte ein spec. Gew. von 1,188 bei 13°, das destillirte von 1,184 bei 16,5° hatte. Bei —40° wird es dick wie Olivenöl. In 1 Vol. Wasser löst es sich klar, mit 3 Vol. wird es trübe, mit 200 Vol. emulsionsartig. An der Luft wird es schwach sauer.

Triacetin, $C_{18}H_{14}O_{12} = 3.C_4H_4O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$, gebildet durch Erhitzen des Diacetins mit dem 15—20-fachen Gewicht krystallisirter Essigsäure bei 250°, ist ein neutrales, flüchtiges, mit Wasser nicht mischbares, in Weingeist sehr lösliches Oel von stechend bitterlichem Geschmack und 1,174 spec. Gew. bei 8°.

Das Acetin scheint auch in der Natur fertig gebildet vorzukommen, wenigstens deutet darauf die Anwesenheit der Essigsäure in den Verseifungsprodukten des Leberthrans (Jongh) und des Oels von *Evonymus europ.* (Schweizer).

Das *Monobenzoycin* bildet bei —40° eine durchsichtige harzartige Masse, die sich in Fäden ziehen lässt; bei 320° beginnt es zu sieden und zersetzt sich dabei. Es absorbirt aus der Luft keine merkbare Menge Sauerstoff, wird aber mit der Zeit sauer.

Tribenzoycin, $C_{48}H_{20}O_{12} = 3.C_{14}H_6O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$, erhält man durch Behandlung des Vorhergehenden mit dem 10—15-fachen Gewicht Benzoësäure bei 250°. Es bildet gereinigt und aus Aether abgeschieden kleine Krystalle, die bei freiwilligem, langsamen Verdunsten sehr schön und lang erhalten werden.

Das *Sebin* wird bei —40° völlig fest.

Die Ameisensäure konnte der Verf. nicht mit dem Glycerin verbinden. Die Oxalsäure zeigte das merkwürdige Verhalten, dass sie bei 100° durch das Glycerin in Ameisensäure und Kohlensäure zerlegt wurde, ohne selbst vorübergehend mit dem Glycerin eine Verbindung einzugehen.

Das Chlorhydrin nennt der Verf. jetzt Monochlorhydrin zum Unterschied vom *Dichlorhydrin*, $C_6H_6Cl_2O_2 = 2HCl + C_6H_8O_6 - 4\dot{H}$, welches sich bildet, wenn Glycerin mit dem 12—15-fachen Gewicht rauchender Salzsäure 24 Stunden lang auf 100° erhalten wird. Dasselbe ist ein neutrales Oel von 1,37 spec. Gew., ätherischem Geruch und 178° Siedepunkt. Bei —35° bleibt es flüssig. In Aether ist es löslich, in Wasser nicht. Mit Kali zersetzt es sich sogleich.

Epichlorhydrin nennt der Verf. ein klares ätherisch riechendes Oel, welches schwerer als Wasser ist und

zwischen 120—130° siedet. Es bildet sich bei Behandlung des Dichlorhydrins mit Salzsäuregas oder rauchender Salzsäure bei 100°. Die Analyse gab für die Verbindung in 100 Theilen:

C	36,2
H	6,2
Cl	38,9

was allenfalls der Formel $C_6H_5ClO_2$ sich nähert, welche in 100 Th. verlangt 38,9 C, 5,4 H, 38,3 Cl. Darnach könnte das Epichlorhydrin auf folgende Art entstanden sein:

$$C_6H_6Cl_2O_2 - HCl.\ C_6H_7ClO_4 - 2H.\ C_6H_8O_6 + HCl - 4\dot{H}.$$

Die mit Hülfe von Chlorwasserstoffgas dargestellten Glycerinverbindungen enthalten stets einen Antheil Chlorhydrin in chemischer Verbindung. Sie sind meist ölig, ganz unlöslich in Wasser und schwerer als dasselbe, und wenn sie eine flüchtige Säure enthalten, von stark ätherischem Geruch. Sie entstehen, wenn in das Gemenge von Glycerin und der Säure bei 100° Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird. Folgendes sind die vom Verf. näher untersuchten Verbindungen:

Das *Benzochlorhydrin*, $C_{20}H_{11}ClO_6 = C_{14}H_6O_4 + C_6H_8O_6 + HCl - 4\dot{H}$, ist eine neutrale Flüssigkeit, die bei —40° erstarrt, mit Kali in Benzoësäure, Salzsäure und Glycerin zerfällt und durch längere Behandlung mit Silberoxyd bei 100° kein Chlorhydrin verliert.

Die *Essigsäureverbindung* ist eine bei —78° erstarrende neutrale Flüssigkeit von stark ätherischem Geruch, die aber aus einem Gemenge verschiedener Substanzen besteht, aus dem bei 180—210° das Dichlorhydrin durch Destillation sich trennen zu lassen scheint, darnach aber doch kein bestimmter Siedepunkt sich einstellt. Die Analysen geben solche Zahlen, dass man annehmen kann, es sei hauptsächlich ein Gemenge aus Dichlorhydrin und einer eigenthümlichen Verbindung, $C_{10}H_9ClO_6$, welche der Verf. Acetochlorhydrin nennt.

Die *Buttersäureverbindung* ist neutral und von sehr stark ätherischem Geruch, bildet mit Wasser keine Emulsion, siedet zwischen 220—260° und kann als aus einem Gemenge von *Butyrochlorhydrin*, $C_{14}H_{13}ClO_6$ und *Butyrodichlorhydrin*, $C_{14}H_{12}Cl_2O_4$ bestehend angenommen werden.

Die *Valeriansäureverbindung* ist neutral, bei —78° fest, von stark ätherischem Geruch und besteht bei 120° getrocknet aus *Valerodichlorhydrin*, $C_{16}H_{14}Cl_2O_4$, gemengt mit einer kleinen Quantität eines andern Körpers.

Das *Stearochlorhydrin* $C_{42}H_{41}ClO_6$ ist krystallisirt und hat, mehrmals aus Aether umkrystallisirt, einen Schmelzpunkt von 28°.

Analoge Verbindungen scheinen zu entstehen, wenn Schwefel-, Phosphor- oder Weinsäure angewendet werden, um die Verbindung des Glycerins mit Buttersäure und Oelsäure zu bewerkstelligen.

Auch die Oleïnschwefelsäure Fremy's und die Oleophosphorsäure scheinen zu dieser Classe von Verbindungen zu gehören.

Glycerin und Alkohol. Analog den Verbindungen des Alkohols mit Holzeist und Fuselöl hat der Verf. auch eine Verbindung des Glycerins mit Alkohol entdeckt, welche er

Diäthylin nennt. Sie entsteht, wenn Glycerin, Bromäthyl und Kali 80 Stunden lang bei 100° erhalten werden, und bildet alsdann die obere flüssige Schicht mit dem unzersetzten Antheil Bromäthyl. Letzterer lässt sich durch Erwärmen bis 40° abdestilliren und das Diäthylin bleibt dann als klares farbloses Oel von schwach ätherischem Geruch zurück. Dasselbe hat 0,92 spec. Gewicht, siedet bei 191°, wird bei —40° nicht fest und ist unlöslich in Wasser. Es besteht aus $C_{14}H_{16}O_6 = 2.C_4H_5Br + C_6H_8O_6 - 2HBr$. Auf glühenden Kalk getröpfelt zersetzt es sich unter Bildung von Acroleïn; mit Schwefelsäure und Buttersäure destillirt giebt es Butteräther.

Es ist bekannt, wie schwierig sich die Formel der natürlichen Fette mit hohem Atomgewicht feststellen lässt, selbst wenn man die Entscheidung auf zuverlässige Analysen möglichst reiner Stoffe gründen will. Dies möge das Beispiel des Stearins veranschaulichen, für welches nachstehende 6 Formeln aufstellbar sind:

		Procentiger Gehalt an	
		C.	H.
I.	$2.C_{36}H_{36}O_4 + C_6H_8O_6 - 6\dot{H}$	77,2	12,2
II.	3. „ + „ $-6\dot{H}$	76,8	12,3
III.	4. „ + „ $-4\dot{H}$	75,5	12,4
IV.	4. „ + „ $-6\dot{H}$	76,7	12,4
V.	4. „ + „ $-7\dot{H}$	77,3	12,4
VI.	4. „ + „ $-8\dot{H}$	77,9	12,4

Bei der Verseifung giebt I.	fette Säure 93,7;	Glycerin	15,2
„ „ „ „ II.	„ „ 95,7;	„	10,3
„ „ „ „ III.	„ „ 95,3;	„	7,7
„ „ „ „ IV.	„ „ 96,8;	„	7,9
„ „ „ „ V.	„ „ 97,5;	„	8,0
„ „ „ „ VI.	„ „ 98,3;	„	8,0

Unter diesen Formeln stimmen nur zwei sowohl mit der Elementaranalyse als mit den durch Verseifung erhaltenen Mengen Glycerin und fetter Säuren gut überein, nämlich Formel II. und V., und von diesen zieht der Verf. II. vor, obwohl sie sich von den Resultaten der Analyse bei der Verseifung mehr entfernt als III., IV. und V. Die Formel VI. von Gmelin weicht am meisten von den beiderlei Analysen ab.

XC.

Ueber eine neue Reihe schwefelhaltiger Säuren.

Von

A. Kekulé.

(Proced. of the R. Soc. Vol. VII. No. 2. p. 37.)

In der Voraussetzung, dass diejenigen Reihen organischer Verbindungen, für welche Schwefelwasserstoff der Typus ist, in allen Beziehungen den Reihen entsprechen würden, für welche Wasser der Typus ist, schloss ich, dass nicht nur Merceptane und neutrale Sulfide der Alkohole und Aether, sondern auch Verbindungen, die den Säuren, wasserfreien Säuren und Aethern der Säuren entsprechen, sich würden darstellen lassen. Ich versuchte daher, den Schwefel in den letzten Reihen durch Sauerstoff zu ersetzen. Dies geschieht durch die Verbindungen des Schwefels mit Phosphor, P_2S_3 und P_2S_5, welche man leicht erhält durch Zusammenschmelzen des amorphen Phosphors und Schwefels in einer Atmosphäre von Kohlensäure. Diese Verbindungen wirken auf die Glieder der Reihe des Wassers eben so wie die Verbindungen des Chlors mit Phosphor, aber weniger heftig und mit dem Unterschied, dass sich immer nur eine Atomengruppe bildet, eine Eigenthümlichkeit, die wegen des zweibasischen Charakters der Schwefelsäure zu erwarten war.

Lässt man auf Schwefelphosphor Wasser wirken, so erhält man ein Atom Schwefelwasserstoff, während die Chloride zwei Atome Salzsäure geben.

$$6\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + P_2S_3 = 3\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S + 2PO_3H_3$$

$$6\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + P_2Cl_6 = 6HCl + 2PO_3H_3$$

Aehnliche Zersetzungen erhält man mit organischen Verbindungen, die zur Reihe des Wassers gehören, wie

aus folgender Uebersicht erhellt, welcher die durch Chlorphosphor gebildeten Produkte zur Seite gestellt sind.

Schwefelwasserstoff.	Chlorwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} S$	$2HCl$
Mercaptan.	Chloräthyl + Chlorwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\} S$	$C_2H_5Cl + HCl$
Schwefeläthyl.	Chloräthyl.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\} S$	$2.C_2H_5Cl$
Othylschwefelwasserstoff.	Othylchlorid + Chlorwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\} S$	$C_2H_3OCl + HCl.$
Othylsulfid.	Othylchlorid.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\} S$	$2.C_2H_3OCl$
Othyläthylsulfid.	Othylchlorid + Aethylchlorid
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\} S$	$C_2H_3OCl + C_2H_5Cl$

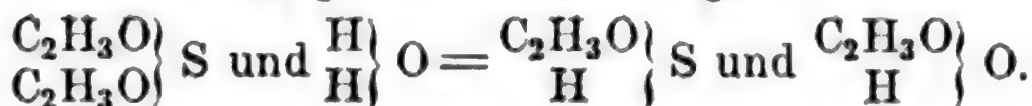
Mercaptan erhält man leicht, wenn man dreifach oder fünffach Schwefelphosphor auf Alkohol wirken lässt. Schwefeläthyl kann man auf ähnliche Weise aus Aether bereiten.

Thiacetinsäure. Geschwefelte Essigsäure erhielt ich durch Behandlung von Essigsäure-Hydrat mit dreifach Schwefelphosphor. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch nach Schwefelwasserstoff und Essigsäure, siedet bei ungefähr 93° C., löst Kalium in der Kälte und Zink beim Erwärmen unter Entwicklung von Wasserstoff. Sie verursacht in essigsaurem Bleioxyd einen Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol in feinen seidenglänzenden Nadeln erhalten wird, die anfangs farblos sich schnell unter Bildung von Schwefelblei zersetzen. Dieses Bleisalz enthielt 58,8 p. C. Blei (die Rechnung verlangt 58 p. C.) und die Säure enthielt 41,3 p. C. Schwefel (die Rechnung verlangt 42 p. C.). Fünffach Schwefelphosphor wirkt heftig auf Thiacetinsäure ein, es

bilden sich Phosphorsulphochlorid, Othylchlorid und Chlorwasserstoff

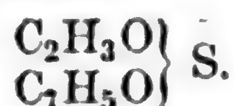
$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S + PCl_5 = C_2H_3OCl + HCl + PSCl_3.$$

Thiacetinsaures Othyl. — Schwefelothyl. — Wasserfreie geschwefelte Essigsäure. Fünffach Schwefelphosphor wirkt, wiewohl nur schwach, auf wasserfreie Essigsäure in der Kälte, aber beim Erhitzen sehr heftig. Destillirt man das Produkt, so erhält man die wasserfreie Säure als eine farblose Flüssigkeit von 121° C. Siedepunkt und dem Geruch nach geschwefelter Essigsäure. Beim Zusatz von Wasser fällt sie zu Boden, ohne Anfangs sich zu verändern; nach einiger Zeit jedoch löst sie sich auf und zersetzt sich in geschwefelte und in gewöhnliche Essigsäure.



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}S \text{ und } \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}S \text{ und } \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Es scheint, als ob sich auch wasserfreie geschwefelte Essigsäure bildet bei der Einwirkung des Othylchlorids auf Bleiothylsulfid, jedenfalls entsteht Chlorblei. Chlorbenzoyl giebt mit dem Bleisalz eine ähnliche Reaction und möglicher Weise bildet sich dabei eine intermediäre geschwefelte Säure von der Formel:



$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_7H_5O\end{matrix}\right\}S.$$

Thiacetinsaures Aethyl. — Geschwefelter Essigäther. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung des fünffach Schwefelphosphors auf Essigäther. Es ist eine Flüssigkeit, leichter als Wasser, von ungefähr 80° C. Siedepunkt und einem Geruch nach Essigäther und Schwefelwasserstoff.

Nach dem Obigen erzeugen drei- und fünffach Schwefelphosphor organische Verbindungen, in denen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Die so erhaltenen Verbindungen können sich auch bilden durch Ersetzung eines oder zweier Atome Wasserstoff in Schwefelwasserstoff oder eines oder zweier Atome Metall in Schwefelkalium (K_2S), oder ein Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium $\left\{\begin{matrix}K\\H\end{matrix}S\right\}$ durch organische Radikale. Bekanntlich hat man Mercaptan und die Sulfide der Alkoholradikale auf diese Weise dargestellt.

Die Entstehung einer geschwefelten Verbindung mit einem Säureradikal ist von Gerhardt bei Einwirkung des Schwefelbleis auf Othylchlorid beobachtet. Ich habe nicht viel Versuche dieser Art angestellt, habe aber bemerkt, dass Chlorbenzoyl durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt wird, während es so gut wie Othylchlorid mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium unter Bildung von Chlorkalium sich zersetzt.

XCI.
Einwirkung des Broms auf Pikrinsalpetersäure.

Von

J. Stenhouse.

(Phil. Magaz. Vol. VIII. No. 49, p. 36.)

Da die Angabe Marchand's, dass Brom auf Pikrinsäure nicht einwirke, dem Verf. unwahrscheinlich erschien, digerirte er in einem Apparat, in welchem die verdichteten Dämpfe wieder zurückflossen, Pikrinsalpetersäure mit Wasser und Brom längere Zeit. Das Resultat war hauptsächlich die Bildung von Brompikrin und Bromanil, permanente Gase entwickelten sich nur sehr wenig und erst gegen das Ende der Operation; sie bestanden vorzugsweise aus Stickstoff und Stickoxyd. Es scheint demnach durch Brom die Pikrinsäure zunächst in Bromanil und Brompikrin zu zerfallen: $2.C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 + 28Br = C_{12}Br_4O_4 + 6.C_2Br_3NO_4 + 6HBr$, und später zersetzt sich alsdann das Brompikrin.

Brompikrin, $C_2Br_3NO_4$. Bei der Rectification der auf die eben angeführte Weise erhaltenen Produkte geht mit dem Wasser das Brompikrin als tief gelbe Flüssigkeit über, die ihre Farbe einem Ueberschuss von Brom verdankt. Es lässt sich aber in diesem Zustand, auch wenn das letztere

durch Quecksilber entfernt ist, nicht rein erhalten, sondern scheint durch eine kohlenstoffreichere Substanz, wahrscheinlich Bromkohlenstoff verunreinigt zu sein. Wenn man dagegen Pikrinsalpetersäure mit unterbromigsaurem Kalk behandelt, so erhält man nach dem Waschen des Destillats mit Sodalösung, Schütteln mit Quecksilber und Entwässern über Chlorcalcium ein Brompikrin, dessen Zusammensetzung genau mit der Rechnung übereinstimmt, in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.	
C_2	4,03	—	
Br_4	80,54	80,01	80,02
NO_4	15,43	—	

Das Brompikrin ist farblos, schwerer als Wasser, riecht ähnlich wie Chlorpikrin, seine Dämpfe greifen die Augen stark an. Es löst sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Ohne Zersetzung ist es für sich nicht destillirbar, selbst in Kohlensäuregas nicht. Beim starken Erhitzen zersetzt es sich mit Explosion. Seine alkoholische Lösung wird erst nach längerer Zeit durch Silbersalze zersetzt.

Bromanil, $C_{12}Br_4O_4$. Der Rückstand in der Retorte, von welchem das Brompikrin abdestillirt ist, besteht wesentlich aus Bromanil und unzersetzter Pikrinsäure. Letztere zieht man mit heissem Wasser aus und das zurückbleibende Bromanil befreit man mittelst kalten Alkohols von einem rothen Harz. Das aus Alkohol zweimal umkrystallisirte Bromanil bildet schöne goldglänzende Blätter, ähnlich dem Chloranil oder Jodblei. Es ist fast unlöslich in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether löslich. Erhitzt schmilzt es und sublimirt leicht in schwefelgelben Krystallen.

Es besteht in 100 Theilen aus:

	Gefunden.	Berechnet.
C_{12}	17,16	16,98
Br_4	75,73	75,47
O_4	7,11	7,55

Bromhydranil, $C_{12}Br_4H_2O_4$, bildet sich, wenn heisse alkoholische Lösung von Bromanil mit schwefligsaurem Gas

behandelt wird. Es setzt sich bei hinreichender Concentration der Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden Krystallen ab, die fast unlöslich in Wasser, aber sehr löslich in Alkohol und Aether sind. Es schmilzt und sublimirt beim Erhitzen in weissen farblosen Blättern.

Bromanilsäure, $C_{12}Br_2H_2O_8$, erhält man, wenn man Bromanil in heisse Kalilauge bringt. Aus der purpurnen Lösung setzen sich bald dunkelbraunrothe Nadeln eines Kalisalzes ab, $\dot{K}_2C_{12}Br_2H_2O_8$, dessen wässrige Lösung sich fast ganz wie die des chloranilsauren Kalis gegen Metallsalze verhält. Zersetzt man das Kalisalz durch Salz- oder Schwefelsäure, so scheidet sich die Bromanilsäure in schönen glänzenden rothen Blättern aus, die in Alkohol und Wasser mit tief purpurrother, in Aether mit gelber Farbe löslich sind. Durch längere Digestion mit Wasser scheint Bromanil auch etwas von der Säure zu geben, denn das Wasser färbt sich allmählich purpurroth.

Bromanilamid, $C_{12}N_2H_4Br_2O_4$, bildet sich bei Behandlung einer heissen alkoholischen Bromanillösung mit Ammoniakgas oder mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Es ist ein braunrothes krystallinisches Pulver, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, und sublimirt unter theilweiser Zersetzung in braunen Krystallen.

Bromanilaminsäure in Verbindung mit Ammoniak scheint in den dunkel braunrothen Nadeln zu bestehen, welche sich aus der stark ammoniakalischen Lösung des Bromanils absetzen. Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes vorsichtig mit Schwefelsäure, so scheidet sich die Säure in fast schwarzen Prismen ab, bei Temperaturerhöhung aber scheint sie sich in Bromanilsäure zu zersetzen.

XCII.

Ueber die durch trockne Destillation aus dem bituminösen Schiefer von Dorsetshire erhaltenen flüchtigen Basen.

Von

Greville Williams.

(*Chem. Gaz.* Aug. 1854. No. 283, p. 281 aus *Quart. Journ.* Jul. 1854.)

Das rohe Oel, welches bei der trocknen Destillation der Schiefer von Dorsetshire sich gebildet hatte, wurde vom Verf. mit Schwefelsäure behandelt und das dabei erhaltene syrupsdicke rothe Liquidum wiederholt mit Wasser gekocht, um den Theer zu verharzen, der alsdann abgeschöpft wurde. Dabei entwich Pyrrhol.

Die eingedampfte Flüssigkeit, mit Kalk gesättigt, lieferte beim Erhitzen in Destillationsgefässen ein Produkt, von welchem die nicht basischen Oele durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschieden wurden. Die salzsaure Lösung, mit Alkali destillirt, gab die Basen nebst ein wenig Ammoniak, welches letztere durch Waschen mit starker Kalilösung entfernt wurde. Das überschüssige Wasser nahm man durch Kalistücke weg.

Als die so dargestellten ölartigen Basen der fractionirten Destillation unterworfen wurden, ging bis 160° C. ein Gemenge über, welches leicht in Wasser löslich war, während das jenseits 160° Destillirte viel weniger löslich ist. Anfangs erhielt der Vf. unter 160° nur einen geringen Bruchtheil Destillat, nach 6 Rectificationen aber betrug dieser Antheil mehr als die vereinigten Volumina aller übrigen Fractionirungen.

Die Basen sind farblos, stark lichtbrechend, von eigenthümlichem und anhaftenden Geruch, ähnlich dem des Russes. Sie lösen sich leicht in Säuren und bilden deliquescirende Salze, mit Platinchlorid Doppelsalze, unter

denen die der Basen von niedrigem Siedepunkt leicht, die andern schwer krystallisirbar sind.

Alle Destillate von höherem Siedepunkt als 165° C. geben mit Fichtenholz und Salzsäure eine gelbe Färbung, die von 183°—210° C. Siedepunkt färben sich mit Chlorkalklösung schön grün. Die Base, welche diese Färbung verursacht, nennt der Verf. *Vertidin*, sie hat sich aber noch nicht abscheiden lassen, weil sie in zu geringer Menge vorhanden ist.

Der Antheil, welcher zwischen 93—96° C. überging, lieferte ein Platindoppelsalz, welches aus $C_{12}H_7NHCl + PtCl_2$ bestand, also *Picolin* enthielt. Durch die Beimengung anderer flüchtigerer Basen hatte sich demnach das Picolin unter seinem Siedepunkte verflüchtigt.

Das Platindoppelsalz des zwischen 132—138° C. Ueberdestillirten bestand aus $C_{14}H_9NHCl + PtCl_2$, enthielt also *Lutidin*.

Der zwischen 150—155° C. und zwischen 177—183° C. übergehende Theil bestand aus $C_{14}H_9N$, also aus reinem Lutidin. Lässt man die Dämpfe dieser Basis über rothglühenden Kalk gehen, so erhält man eine neue Basis, die sich mit Fichtenholz und Salzsäure schön roth färbt, mit Chlorkalk bläulich grün und von dem Verf. *Carmidin* genannt wird. Ein krystallisirbares Platinsalz konnte bis jetzt nicht erhalten werden und es ist möglich, dass das Carmidin ein Gemisch von Pyrrhol und Vertidin ist.

Zwischen 195—225° C. ging ebenfalls noch wesentlich Lutidin über, aber schon durch eine kohlenstoffreichere Substanz verunreinigt.

Das zwischen 240—252° C. Uebergegangene enthielt die *neue Basis* $C_{16}H_{11}N$, die in der Picolinreihe zwischen Lutidin und der nachher zu erwähnenden letzten steht. Anderson hat sie ein Paar Wochen früher ebenfalls aus dem Knochenöl abgeschieden und ihren Siedepunkt ungefähr zu 150° C. gefunden. Diese Abweichung wird erklärlich durch die Beimengung eines Theils der nächsten Base, welche der Verf. wegen Mangels an Material nicht gehörig durch fractionirte Destillation scheiden konnte.

Das Destillat bei 260° C., welches nur in sehr kleiner Menge erhalten werden konnte, gab nahezu die Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N$ und enthielt also die kohlenstoffreichste Base in der Picolinreihe, oder vielmehr in der Pyridinreihe, welche dem Cumidin in der Anilinreihe entspricht. Der Verf. nennt sie, weil sie, verglichen mit den andern zugleich vorkommenden Basen, so wenig flüchtig ist, *Parvolin*.

Die Reihe der Basen, die durch trockne Destillation thierischer Substanzen, so wie stickstoffhaltiger vegetabilischer (z. B. der Bohnen) erhalten wird, ist also bis jetzt folgende:

Pyridin	$C_{10}H_5N$	isomer	mit	?
Picolin	$C_{12}H_7N$	„	„	Anilin.
Lutidin	$C_{14}H_9N$	„	„	Toluidin.
Neue Basis	$C_{16}H_{11}N$	„	„	Xylidin.
Parvolin	$C_{18}H_{13}N$	„	„	Cumidin.

XCIII.

Ueber die Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf das Nitronaphtalin und das Nitrobenzin.

Von

A. Béchamp.

(Compt. rend. XXXIX, p. 26.)

Ich habe früher gezeigt, dass man durch Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf Pyroxylin und die entsprechenden Nitroprodukte der Stärke und des Gummis die primitiven Substanzen, Cellulose, Stärke und Gummi leicht wieder erhalten kann. Besonders merkwürdig ist der Versuch mit der Schiessbaumwolle. Aller Stickstoff des Produkts entweicht als reines Stickstoffoxydgas, das Eisenoxydul oxydirt sich höher, und die Baumwolle wird ohne Veränderung der Textur und der physikalischen Eigenschaften regenerirt.

Die erwähnten Nitroprodukte verhalten sich also in diesem Falle wie wirkliche salpetersaure Salze, denn diese geben bekanntlich bei Gegenwart von Eisenoxydulsalzen allen Stickstoff in Form reinen Stickstoffoxydgases ab, während das Eisenoxydul durch den übrigen Sauerstoff der Salpetersäure höher oxydirt wird.

Lässt man reducirende Körper anderer Art, besonders Schwefelwasserstoff auf das Pyroxylin wirken, so treten andere Erscheinungen ein.

Ich beabsichtigte, die Einwirkung der Eisenoxydulsalze auf die Nitroprodukte der Kohlenwasserstoffe, wie Nitronaphtalin und Nitrobenzin zu untersuchen. Hier trat eine ganz andere Reaction als beim Pyroxylin ein; sie war der bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs beobachteten ähnlich. Aller Stickstoff des Nitroprodukts blieb mit den Elementen des Kohlenwasserstoffs verbunden, und es bildete sich die entsprechende organische Base. Während jedoch die Bildung des Anilins mittelst Schwefelwasserstoff nur sehr schwer vor sich geht, lässt sie sich mit Hülfe der Eisensalze sehr leicht ausführen, und ich glaube, dass von allen Darstellungsmethoden dieser Base keine so bequem und so wenig kostspielig ist, als die eben angegebene.

Die Bereitung des Naphtalidams aus Nitronaphtalidin lässt sich auf diese Weise eben so leicht ausführen, und ich glaube, dass die angeführte Methode zur Darstellung der künstlichen, von Kohlenwasserstoffen herstammenden organischen Basen mit Vortheil ausgeführt wird.

Das Sulfat, das Oxalat und das Chlorür des Eisens wirken auf Nitronaphtalin und Nitrobenzin, die einzigen Körper, welche ich bis jetzt geprüft habe, nicht merklich ein. Dagegen werden Eisenoxydulsalze einer schwachen Säure, z. B. essigsaures Eisenoxydul, heftig angegriffen, indem Gas entweicht und unter Abscheidung von Eisenoxyd Naphtalidam oder Anilin gebildet wird.

Ich werde in Kurzem eine genaue Beschreibung dieser Darstellungsmethoden geben. Wendet man käufliches Benzin an, so kann man für 20 Fr. wenigstens 1 Kilogrm. Anilin erhalten.

XCIV.
Ueber den Dimorphismus in activen Substanzen.

Von

L. Pasteur.

(Compt. rend. XXXIX, p. 20.)

Ich habe durch meine früheren Untersuchungen nachgewiesen, dass jede krystallisirbare, auf polarisirtes Licht wirkende (active) Substanz eine Krystallform besitzt, deren Spiegelbild durch jene nicht deckbar ist. Doch findet hier kein reciprokes Verhältniss statt, d. h. von der nicht-deckbaren Hemiedrie darf nicht immer auf die Eigenschaft, die Polarisationsebene zu drehen, geschlossen werden. So ist schwefelsaure Magnesia nach Art der weinsteinsauren Salze, des Zuckers, des Asparagins etc. hemiedrisch, allein selbst die concentrirtesten Lösungen der schwefelsauren Magnesia sind ohne Einwirkung auf polarisirtes Licht. Der Quarz zeigt, wie die angeführten organischen Verbindungen, nicht-deckbare Hemiedrie, doch wirkt er weder im geschmolzenen noch im gelösten Zustande auf das Licht. Will man dies letzte Beispiel nicht gelten lassen, indem man einwendet, dass die energischen Mittel, welche man zum Schmelzen oder Lösen des Quarzes anwendet, die Dissymmetrie der molekulären Gruppen aufheben könnten, eben so wie die Wärme die active Aepfelsäure und Weinsäure in inactive Säuren verwandelt, so erinnere ich an die merkwürdige Krystallisation des ameisensauren Strontians, welche mit der des Quarzes die grösste Aehnlichkeit besitzt. Jede Krystallisation des ameisensauren Strontians liefert hemiedrische Krystalle, und zwar rechte und linke, eben so wie man dies bei den natürlichen Quarzkrystallen findet. Da dieses Salz in kaltem Wasser leicht löslich ist, kann man die rechten oder linken Krystalle leicht in Lösung beobachten, ohne sie zuvor der Einwirkung energischer Mittel unterworfen zn haben. Doch findet niemals eine

Ablenkung statt. Ja sogar eine Lösung von ausschliesslich rechten oder ausschliesslich linken Krystallen liefert bald rechte bald linke Krystalle. Die Dissymmetrie der Form muss also nothwendig als eine Folge der innern Anordnung des Krystalls angesehen werden; denn ist der Krystall zerstört, so verschwindet alle Dissymmetrie.

Moleküle, welche auf polarisirtes Licht nicht wirken, können sich also im Augenblicke der Krystallisation so gruppiren, dass sie Krystalle bilden, welche hinsichtlich der Form alle Eigenschaften der hemiedrischen Krystalle activer Substanzen besitzen. Ueberdies zeigen die inactiven hemiedrischen Substanzen bald die rechte und linke Form nebeneinander, wie dies beim Quarz und dem ameisensauren Strontian der Fall ist, bald tritt nur eine der nicht deckbaren Formen auf, z. B. bei der schwefelsauren Magnesia und dem zweifach-schwefelsauren Kali. In der That habe ich mich überzeugt, dass das bei diesen beiden Substanzen auftretende Tetraëder immer dasselbe ist; man findet bei denselben nie die directe und die umgekehrte Form zugleich, wie dies fast regelmässig bei dem ameisensauren Strontian und dem Quarz der Fall ist.

Nachdem diese Thatsachen festgestellt sind, nehme ich, lediglich um meine neuen Beobachtungen verständlicher zu machen, für einen Augenblick an, dass die Moleküle, welche nicht inactiv sind, sondern im Gegentheil eine Drehung der Polarisationsebene bewirken, im Augenblicke der Krystallisation sich so gruppiren, dass sie jene Eigenthümlichkeit zeigen, welche wir an der schwefelsauren Magnesia oder dem ameisensauren Strontian beobachten. Mit andern Worten, stellen wir uns vor, dass die Moleküle z. B. eiues weinsauren Salzes in dem Augenblicke, in welchem sie sich zu Krystallen anordnen, denselben Einflüssen unterworfen seien, durch welche die schwefelsaure Magnesia bestimmt wird, die hemiëdrische Form anzunehmen. Welches wird bei dieser Voraussetzung der hemiëdrische Charakter der Form sein. Es ist leicht einzusehen, dass unter solchen Bedingungen die beiden Formen des weinsteinsauren Salzes nicht werden zwei Formen sein können, welche hinsichtlich ihrer Hemiëdrie

mit den beiden Formen des ameisensauren Strontians oder des Quarzes zu vergleichen sind. Denn dem weinsteinsauren Salze, von welchem wir sprechen, gleichviel was für eins es ist, entspricht ein anderes von umgekehrter Form (*il a son inverse*), und dieses letztere könnte, wenn es denselben Umständen wie das erstere unterworfen wird, offenbar nur dieselben beiden Formen darbieten, in welchen schon das erstere aufgetreten ist. Es würde also zwischen diesen beiden weinsauren Salzen, von welchen das eine von der rechten, das andere von der linken Weinsäure herstammt, kein Unterschied stattfinden. Dies ist jedoch ganz unmöglich, da in dem vorliegenden Falle die absolute Identität der Formen die Identität der Produkte unbedingt mit sich führen würde, welche in Wirklichkeit nicht existirt.

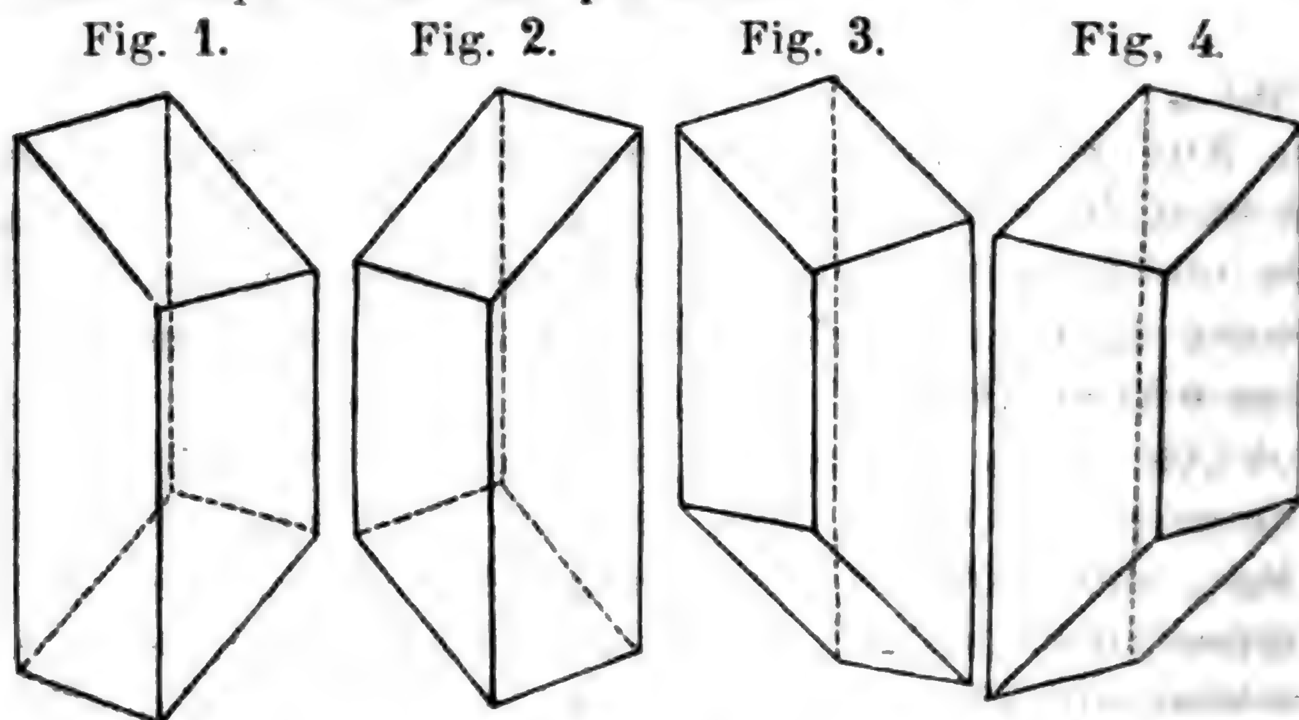
Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass es von grossem Interesse ist, einen Fall von Dimorphismus an den auf polarisirtes Licht wirkenden Substanzen untersuchen zu können. Denn es ist klar, dass die eben ausgesprochene Hypothese, nach welcher sich die activen Moleküle eben so wie die inactiven der schwefelsauren Magnesia oder des ameisensauren Strontians gruppiren sollen, nur unter Voraussetzung des Dimorphismus einer activen Substanz Geltung erlangen kann; und das, was nur eine zufällige Eigenschaft ist, wenn es sich um den Dimorphismus in den inactiven Molekülen handelt, könnte da, wo mit dem Dimorphismus die Wirkung auf polarisirtes Licht verbunden ist, eine nothwendige Eigenschaft sein.

Ich habe nun das erste Beispiel von Dimorphismus bei activen Substanzen aufgefunden, und ich werde zeigen, dass die Dissymmetrie der dimorphen Varietäten durch ganz besondere Eigenschaften charakterisirt ist.

Das neutrale Ammoniaksalz der rechten Weinsäure wird sehr leicht erhalten, wenn man rechte Weinsäure mit Ammoniak sättigt. Die Lösung giebt beim Erkalten oder bei freiwilliger Verdunstung schöne, grosse Krystalle, welche dem System des schiefen Prismas mit rechtwinkliger Basis angehören; das Prisma kommt dem geraden Prisma sehr nahe. Diese Form wollen wir die *erste Form* nennen.

Das neutrale Ammoniaksalz der linken Weinsäure erhält man auf gleiche Weise aus der linken Weinsäure. Diese beiden Salze besitzen dieselben, nicht deckbaren Formen, wie dies in der ganzen Reihe der weinsteinsauren Salze der Fall ist.

Setzt man zu der Lösung dieses rechten oder linken weinsteinsauren Salzes eine kleine Menge neutrales äpfelsaures Ammoniak, so verändert das weinsteinsaure Salz seine Form, indem es wasserfrei krystallisirt, ohne übrigens mit dem äpfelsauren Salz in Verbindung zu treten. Die neue Form, welche die *zweite* heissen soll, gehört dem geraden Prisma mit rhombischer Basis an, und liefert ein neues Beispiel von Dimorphismus.



Diese zweite Form, die in Fig. 1. abgebildet ist, erscheint auf den ersten Anblick sehr sonderbar, doch ist sie leicht zu begreifen, wenn man sie als aus einem Oktaëder des geraden Prismas mit rhombischer Basis abgeleitet betrachtet. Denken wir uns an einem geraden rhombischen Prisma die acht identischen (gleichwerthigen) Kanten abgestumpft, so dass dasselbe an beiden Enden eine oktaëdrische, vierflächige Zuspitzung erhält, und verlängern wir dann an jedem dieser beiden Oktaëder eine Fläche, bis die sechs übrigen Flächen der beiden Oktaëder verschwunden sind: so erhält man genau eine Form von der vorliegenden Art, wenn die beiden verlängerten Flächen zwei einander nicht parallele Flächen sind.

Diese Ableitung der zweiten Form des Ammoniak-

salzes der rechten Weinsäure von dem Prisma mit rhombischer Basis, auf dessen Flächen die Flächen eines Oktaëders aufgesetzt sind, ist nicht willkührlich, denn oft findet man die sechs Oktaëderflächen, welche wir verschwinden liessen, ausgebildet; die Dissymmetrie ist dann der ungleichmässigen Ausbildung zweier Flächen zuzuschreiben.

Der interessanteste Punkt meiner Arbeit beruht darauf, dass sich zu der in Rede stehenden Form drei identische, durch sie jedoch nicht deckbare Formen finden lassen. Um diese drei anderen Formen zu erhalten, hat man nur in dem rhomboidalen Oktaëder successiv je zwei auf entgegengesetzten Seiten liegende, nicht parallele Flächen zu verlängern. Geht man alle möglichen Combinationen durch, so erhält man vier Formen, die aus gleichen Theilen bestehen, deren Flächen gleiche Neigung besitzen und von denen doch keine mit einer der drei übrigen deckbar ist. Die neue Art von Formen entsteht nicht dadurch, dass man die Hälfte der Flächen, sondern dadurch, dass man Dreiviertel der homoëdrischen Flächen verschwinden lässt. Es findet also hier nicht Hemiëdrie, sondern eine nicht deckbare *Tetartoëdrie* statt.

Der Ausdruck „Tetartoëdrie“ ist schon in die Wissenschaft aufgenommen; er findet sich in einigen deutschen Krystallographien. Man ist jedoch zu diesem Begriff nur durch geometrisch krystallographische Betrachtungen gelangt. Hier offenbart sich die reelle Bedeutung desselben und zwar in überraschender Weise. Die deutschen Krystallographen führen nur den Achtundvierzigflächner des regulären Systems (Hexakisoktaëder des Tesseralsystems) an, aus dem durch Hemiedrie zwei nicht deckbare Vierundzwanzigflächner abgeleitet werden können, welche durch eine neue Hemiëdrie vier ähnliche nicht deckbare Formen mit 12 Flächen geben.

Das linke weinsaure Ammoniak giebt unter denselben Umständen wie das entsprechende rechte Salz eine zweite Form, welche mit der gewöhnlichen unvereinbar ist. Dieselbe ist Fig. 2. abgebildet und entspricht einer der Formen, die wir durch Tetartoëdrie aus dem rhomboidalen Prisma mit der Oktaëdercombination abgeleitet haben.

Ich habe sorgfältig untersucht, ob sich unter den zweiten Formen der beiden weinsauren Ammoniaksalze nicht die Formen Fig. 3. und Fig. 4. fänden, doch habe ich sie nie angetroffen. Es findet hier ein analoges Verhältniss statt, wie bei der schwefelsauren Magnesia und dem zweifach-schwefelsauren Kali, an denen man immer nur eine der beiden möglichen hemiëdrischen Formen beobachtet und folglich der Gegensatz zu dem, was bei dem salpetersauren Strontion und dem Quarz Statt hat, bei welchen man in einer und derselben Krystallisation beide Formen antrifft.

Ich sagte oben, dass die Tetartoëdrie der weinsauren Ammoniaksalze bisweilen nur durch eine stärkere Ausbildung der tetartoëdrischen Flächen angedeutet sei, dass aber die acht Oktaëderflächen an dem Prisma vorhanden seien. Ich muss hinzufügen, dass oft auch nur die vier Tetraëderflächen zu erkennen sind, und dass dann die Tetartoëdrie aus der vorherrschenden Ausbildung von zweien dieser vier Flächen hervorgeht. Dies beweist, dass die Tetartoëdrie eben so gut als die Hemiëdrie einer Hemiëdrie angesehen werden kann, wie als Tetartoëdrie einer Homoëdrie.

Die angeführten Thatsachen lassen nicht allein eine neue Art von Dissymmetrie der Krystallformen erkennen, sondern sie scheinen auch hinsichtlich der Frage über den Dimorphismus allgemeine Aufschlüsse zu ertheilen.

Man kann sich den Dimorphismus auf doppelte Weise vorstellen, entweder als das Resultat einer geringen Veränderung in der Anordnung der Atome des chemischen Moleküls, oder als das Resultat einer verschiedenen Gruppirung der chemischen Moleküle in dem Krystall, ohne dass die Anordnung der elementaren Atome in den chemischen Molekülen selbst irgend wie verändert wird. Nimmt man nun an, dass eine active Substanz, wie das weinsaure Ammoniak, in Folge irgend einer Veränderung hinsichtlich der Anordnung der Atome im Innern des Moleküls dimorph ist, so muss das neue Molekül, welches so wie das gewöhnliche dissymmetrisch ist, zu einer Hemiëdrie von derselben Art, nämlich zu einer einfachen, nicht deckbaren

Hemiëdrie führen. Wenn dagegen der Dimorphismus nur die Folge einer neuen Art der Gruppirung der Moleküle in dem Krystall ist, so ist klar, dass, wenn die Moleküle activ sind, diese andere Gruppirung dissymmetrisch sein muss, bald in dem einen, bald in dem andern Sinne, so wie dies ausnahmsweise bei den inactiven Molekülen der Fall ist. Und da sich nun die erste Dissymmetrie der Moleküle eben so wie diejenige, welche aus einer andern Gruppirung der Moleküle in dem Krystall hervorgeht, in irgend einer Weise auf die durch die Zusammenlagerung der Moleküle gebildete Form übertragen muss, so hat man gewissermassen eine doppelte Dissymmetrie, und es muss folglich vier mögliche Formen geben, zwei für die rechten Moleküle und zwei für die linken. Da es durchaus unmöglich ist, dass die beiden Formen des rechten Salzes dieselben sind als die beiden Formen des linken, so werden die vier Formen, obgleich ihren verschiedenen Theilen nach identisch, doch nicht unter einander deckbar sein. Dies ist meiner Ansicht nach die natürlichste Erklärung der angeführten neuen Thatsachen.

Aus der Existenz der neuen Art von Dissymmetrie der activen Moleküle ergiebt sich noch eine andere, vielleicht noch wichtigere Consequenz. Ich habe die optischen Eigenschaften der genannten tetartoëdrischen Krystalle nicht untersuchen können, da mir, um sie darzustellen, immer nur kleine Mengen Substanz zu Gebote standen und eine Handhabung derselben in den Apparaten schwierig war. Doch würden derartige Untersuchungen von grossem Interesse sein. Denn übt der Krystall, wie sich vermuthen lässt, auf polarisirtes Licht einen Einfluss aus, der von seiner dissymmetrischen Structur abhängig ist, so muss sich die Wirkung vier Mal mit identischen und doch verschiedenen Merkmalen, entsprechend den vier angegebenen Formen, wiederholen. Das Rotationsvermögen scheint, so unbekannt auch die ersten Ursachen desselben sind, mit der Hemiëdrie in vollständigem Zusammenhange zu stehen. Die Ablenkung geschieht nach rechts oder nach links, jenachdem die Hemiëdrie eine directe oder eine umgekehrte Form liefert. Man weiss aber a priori nicht, welche

Wirkung den tetartoëdrischen Formen eigenthümlich sein wird. Ohne hierüber ein voreiliges Urtheil aussprechen zu wollén, begnüge ich mich, die Physiker und Geometer auf die Untersuchungen aufmerksam zu machen, welche *möglicher Weise* eine optische Erscheinung erkennen lassen, die viermal identisch und nicht deckbar sein könnte.

XCV.
Untersuchungen über die Salicyläther.

Von

Ch. Drion.

(Compt. rend. XXXIX, p. 122.)

Gerhardt hat vor Kurzem *) neue Salicylverbindungen beschrieben, die er erhielt, indem er organische Chlorüre auf Gaultheriaöl oder salicylsaures Aethyloxyd reagiren liess.

Erhitzt man z. B. Gaultheriaöl mit Benzoylchlorür, so erhält man eine Verbindung, die sich von der ersteren nur dadurch unterscheidet, dass ein Molekül Wasserstoff durch ein Molekül Benzoyl vertreten ist.

Da nun in den Salicyläthern, wie Cahours beobachtet hat, ein Molekül Wasserstoff durch ein metallisches Molekül vertreten werden kann, so glaubte Gerhardt annehmen su müssen, dass das Gaultheriaöl nicht durch ein Molekül Wasser repräsentirt werde, in welchem die eine Hälfte des Wasserstoffs durch Salicyl, die andere durch Methyl vertreten sei, sondern durch ein Molekül Wasser, in welchem die eine Hälfte Wasserstoff durch die Gruppe Methylsalicyl ersetzt sei, während die andere Hälfte noch durch doppelte Zersetzung gegen ein Metall oder ein Radikal, wie das Benzoyl, ausgetauscht werden könne. Die

*) Dies. Jour. LXI, p. 89.

Constitution des Gaultheriaöls würde also durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

und sonach die Constitution der von Cahours entdeckten Verbindung des Gaultheriaöls mit Kali durch

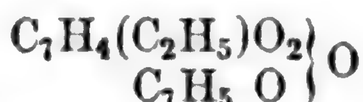
$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O$$

und die des benzoësauren Methylsalicyl durch

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(CH_3)O_2 \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O$$

Auf dieselbe Weise hat Gerhardt das cuminsaure und das bernsteinsaure Methylsalicyl erhalten.

Das Gesagte lässt sich in gleicher Weise auf das salicylsaure Aethyloxyd anwenden. Behandelt man dasselbe mit Benzoylchlorür, so erhält man benzoësaures Aethylsalicyl:

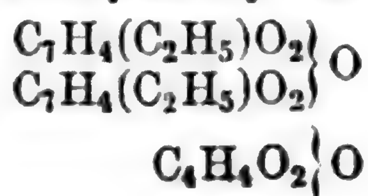


$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(C_2H_5)O_2 \\ C_7H_5\ O \end{matrix}\right\} O$$

woraus hervorgeht, dass das salicylsaure Aethyl dieselbe Constitution als das salicylsaure Methyl besitzt.

Da Gerhardt den Wunsch äusserte, seine Resultate durch neue Versuche bestätigt und verallgemeinert zu sehen, habe ich die Analyse der genannten Verbindungen wiederholt, und Zahlen erhalten, die mit den bereits gefundenen vollkommen übereinstimmen.

Da das salicylsaure Aethyl nur der Einwirkung des Benzoylchlorürs unterworfen war, liess ich Succinylchlorür auf dasselbe reagiren. Ich zog letzteres anderen Chlorüren vor, weil die Bernsteinsäure zweibasisch ist und folglich die Zusammensetzung des bernsteinsauren Aethylsalicyls nicht von *einem* Molekül salicylsauren Aethyl derivirt, sondern von zwei Molekülen, in welchen aller freie Wasserstoff durch die Succinylgruppe ersetzt wird. Die Formel des bernsteinsauren Aethylsalicyl ist also:



$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(C_2H_5)O_2 \\ C_7H_4(C_2H_5)O_2 \end{matrix}\right\} O$$

$$C_4H_4O_2\Big\} O$$

Diese Verbindung krystallisirt in langen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. Sie kann, ohne sich zu verändern, mit einer concentrirten wässrigen Kalilösung gekocht werden.

Endlich habe ich versucht, das *salicylsaure Amyl* darzustellen, um zu sehen, ob auch dieser Aether dieselben Verbindungen eingeht. Der Versuch bestätigte meine Vermuthung.

Man hat schon früher das salicylsaure Amyl auf dem gewöhnlichen Wege der Aetherbildung zu bereiten gesucht, aber ohne Erfolg. Mir ist es gelungen, ihn mittelst Salicylchlorür und Amylalkohol darzustellen. Es ist nöthig, hierbei nur mit geringen Mengen auf einmal zu operiren, da sonst die Reaction zu heftig ist und nur wenig Aether erhalten wird, während sich eine grosse Menge von Zersetzungsprodukten, besonders viel Phenylhydrat, bildet.

Das salicylsaure Amyl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, ist schwerer als Wasser und in letzterem unlöslich; sein Geruch ist angenehm; es siedet bei 270°.

Mit concentrirter, kochender Kalilösung behandelt entwickelt es Amylalkohol, während salicylsaures Kali zurückbleibt. Seine Zusammensetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

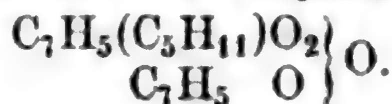
$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(C_5H_{11})O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

Wird diese Verbindung mit kalter, concentrirter Kalilauge behandelt, so erstarrt die Masse, indem sich der Körper

$$\left.\begin{matrix} C_7H_4(C_5H_{11})O_2 \\ K \end{matrix}\right\} O$$

bildet, welcher das Analogon zu der Kaliverbindung des Gaultheriaöls ist.

Bei der Behandlung mit Benzoylchlorür endlich verhält sich das salicylsaure Amyl den übrigen Salicyläthern analog, und giebt *benzoësaures Amylchlorür*



$$\left.\begin{matrix} C_7H_5(C_5H_{11})O_2 \\ C_7H_5 \quad O \end{matrix}\right\} O.$$

Dies Produkt bleibt lange Zeit klebrig, und wird nur schwer fest.

Das Salicylchlorür, welches ich zur Bereitung des salicylsauren Amyls anwendete, ist zuerst von Gerhardt durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Gaultheriaöl erhalten worden. Bei dieser merkwürdigen Reaction bilden sich nur Spuren von Phosphoroxychlorür; aber es entweicht viel Salzsäure, und zugleich habe ich die Bildung einer reichlichen Menge von Methylchlorür nachgewiesen. Das Salicylchlorür kann bis 200° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, aber es lässt sich nicht destilliren.

Um es rein zu erhalten, versuchte ich es unter einem geringeren Druck als dem der Atmosphäre zu destilliren, allein starke Salzsäuredämpfe, welche aus der Luftpumpe hervorgingen, verhinderten die Anwendung dieses Apparats. Ich setzte daher die Destillation unter dem Drucke der Atmosphäre fort und erhielt in der Vorlage eine rauchende Flüssigkeit, welche alle Eigenschaften der organischen Chlorüre besass.

Beim Erhitzen mit Wasser wird die Flüssigkeit gelöst, und beim Erkalten erhält man Krystalle, die aus einem Gemenge von Salicylsäure und Chlorbenzoësäure bestehen. Da die erstere dieser beiden Säuren in Wasser viel löslicher ist, als die zweite, so kann man diese letztere durch wiederholtes Waschen der Krystalle rein erhalten. Aus der Analyse der *Chlorbenzoësäure* konnte ich schliessen, dass das Chlorür, welches bei der Zersetzung des Salicylchlorürs gebildet wird, das Chlorür des Chlorbenzoyls

$$C_7H_4ClO, Cl$$

ist. Dasselbe hatte schon Chiozza bei Behandlung der Salicylsäure mit Phosphorchlorid erhalten.

Es ist unmöglich, das Chlorür des Chlorbenzoyls von dem Salicylchlorür durch Destillation zu trennen. Bei jeder Rectification zersetzt sich ein Theil des letzteren und die Siedepunkte beider Verbindungen scheinen einander sehr nahe zu liegen. Doch scheint das Chlorür des Chlorbenzoyls das minder flüchtige zu sein; denn fängt man die über 250° destillirende Flüssigkeit für sich auf, so findet man, dass sich dieselbe beim Behandeln mit Wasser in fast reine Chlorbenzoësäure verwandelt. Ohne Zweifel würde man das Chlorür des Chlorbenzoyls rein erhalten,

wenn man ein chlorbenzoësaures Salz mit Phosphoroxychlorür behandelt. Die nachtheilige Einwirkung des Produkts auf die Augen und die Brust verhinderten mich jedoch, diese Untersuchungen fortzusetzen.

Um vollständige Sicherheit über die Bildung des Chlorürs des Chlorbenzoyls zu erlangen, liess ich diese Verbindung auf kohlensaures Ammoniak einwirken, um das *Chlorbenzamid* zu bilden. Der Versuch gelang. Das Salicylchlorür bildet nämlich, wenn man es mit kohlensaurem Ammoniak zusammenbringt, kein Amid. Die Reaction ist sehr lebhaft und man erhält ausser dem Chlorbenzamid nur salicylsaures Ammoniak und andere in Wasser ebenfalls lösliche Produkte; das Chlorbenzamid ist also das einzige in Wasser unlösliche Produkt.

Dieses neue Amid krystallisirt aus seiner Lösung in Alkohol oder Ammoniak in sehr schönen perlmutterglänzenden Nadeln. Bei Behandlung desselben mit kochender Kalilauge entweicht Ammoniak.

XCVI.
Ueber den Walrath.

Von

W. Heintz.

(Pogg. Ann. XCII, p. 429.)

Diese neuen Untersuchungen des Verf., in welchen er wie früher (s. dies. Journ. LVII, 30) den Walrath mit alkoholischer Kalilösung ($4\frac{1}{2}$ Pfd. $\dot{K}\dot{H}$ auf 10 Pfd. gereinigten Walrath) verseifte, die Säuren, nachdem sie an Baryterde gebunden, durch Salzsäure wieder frei machte und die so gewonnene einmal aus Alkohol abgeschiedene rohe Aethalsäure (von 42,5° C. Schmelzpunkt) zahlreichen fractionirten Fällungen mit essigsaurer Magnesia unterwarf, nachdem aus ihr der in Alkohol schwerer lösliche Antheil

von Palmitinsäure und Stearinsäure zum grössten Theil abgeschieden war, haben das Resultat ergeben, dass der Walrath wesentlich nur *vier Verbindungen des Aethals und Stethals* enthält und zwar folgende:

1)	*Stearinsäure,*	Schmelzpunkt =	69,2° C.
2)	*Palmitinsäure*	„	62° C.
3)	*Myristinsäure*	„	53,8° C.
4)	*Laurostearinsäure*	„	43,6° C.

Die Stearinsäure und Palmitinsäure fanden sich vorwaltend in dem 1sten bis 3ten Antheil der Magnesiafällung, der 4te bis 6te Antheil enthielt wesentlich Myristinsäure, aber auch noch die beiden erstern; die 7te und 8te Fällung bestand aus vorwaltend Palmitinsäure, wahrscheinlich mit Myristinsäure gemengt; die 9te bis 17te Fällung enthielt ein Gemenge, in welchem wesentlich Myristinsäure enthalten war; der 18te und 19te Antheil enthielt dieselbe Säure und die 20ste Fällung (durch Ammoniak bewerkstelligt) bestand aus Laurostearinsäure, mit ein wenig Myristinsäure gemischt.

Zunächst sucht der Verf. nachzuweisen, dass die Säuren von 53,8° C. und 43,6° C. mit der Myristinsäure und beziehungsweise der Laurostearinsäure identisch sind.

Die *Myristinsäure* unterscheidet sich äusserlich gar nicht von der Palmitinsäure, sie krystallisirt nach dem Schmelzen schuppig, löst sich leichter als Palmitinsäure in Alkohol und scheidet sich daraus bei hinreichender Concentration in perlmutterglänzenden Blättchen wieder ab. Der Schmelzpunkt liegt constant bei 53,8° C., sie besteht aus $C_{28}H_{28}O_4$. Dass Playfair für diese Säure einen Schmelzpunkt von 49° C. fand, lag in der Beimischung einer kohlenstoffärmeren Säure.

Die Salze der Myristinsäure wurden entweder durch Fällung des in verdünntem Weingeist gelösten Natronsalzes mit den betreffenden Metalloxydsalzen ($\dot{Ag}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, $\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}$, $\dot{Cu}\dddot{S}$) erhalten, oder durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit dem essigsauren Salz der Basis ($\dot{Ba}\bar{A}$), das Magnesiasalz durch Zusatz von $\dot{Mg}\dddot{S}$ zu der

mit überschüssigem Ammoniak und Salmiaklösung versetzten Lösung der Säure.

Myristinsaures Silberoxyd ist schneeweiss, voluminös, amorph, färbt sich nur wenig am Licht und lässt sich bis 100° ohne Zersetzung erhitzen und besteht aus $\dot{A}gC_{28}H_{27}O_3$. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich, ehe es schmilzt.

Myristinsaures Bleioxyd, dem vorigen ähnlich, schmilzt bei 110°—120° und erstarrt unkrystallinisch. Bei höherer Temperatur wird es braun und entwickelt dann brennbare Gase. Es besteht aus $\dot{P}bC_{28}H_{27}O_3$.

Myristinsaures Kupferoxyd ist ein bläulich-grünes voluminöses Pulver mikroskopischer kleiner Nadeln, sintert etwas über 100° zusammen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Es besteht aus $\dot{C}uC_{28}H_{27}O_3$.

Myristinsaure Baryterde ist weiss, perlmutterglänzend, sehr leicht, zersetzt sich unter ihrem Schmelzpunkt. Das Salz besteht aus $\dot{B}aC_{28}H_{27}O_3$.

Myristinsaure Magnesia ist ein krystallinisches trocknes Pulver, etwas über 100° zusammensinternd, bei 140° durchsichtig, aber nicht geschmolzen, bei 150° ein wenig fliessend, bei höherer Temperatur zersetzt. Das Salz besteht lufttrocken aus $\dot{M}gC_{28}H_{27}O_3 + 3\dot{H}$.

Myristinsaures Aethyloxyd erhält man durch Behandlung der alkoholischen Säurelösung mit Chlorwasserstoffgas. Mit Alkohol gewaschen stellt es bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit dar, die auf verdünntem Alkohol schwimmt und bei allmählich abnehmender Temperatur in schönen grossen und harten Krystallen anschiesst. In heissem Alkohol ist der Aether leicht, in kaltem wenig löslich. Die Verbindung besteht aus $C_4H_5O + C_{28}H_{27}O_3$.

Die *Laurostearinsäure*, die von Sthamer und Görgey Pichurimtalgsäure genannt worden ist, hat 43,6° C. Schmelzpunkt und wenn sie mit Myristinsäure auch nur wenig vermengt ist, erniedrigt sich der Schmelzpunkt, daher vielleicht die frühern Chemiker nur 42—43° C. beobachteten. Die Säure krystallisirt auch aus starkem Alkohol, aber

nur bei hinlänglich niedriger Temperatur (im Winter) und zwar schuppig, fast durchscheinend.

Die nachstehend angeführten Salze wurden eben so dargestellt wie die der Myristinsäure.

Die Laurostearinsäure besteht aus $C_{24}H_{24}O_4$.

Das *Silberoxydsalz* gleicht dem myristinsauren, aber es besteht aus feinen mikroskopischen Nadeln. Seine Zusammensetzung ist $\dot{A}gC_{24}H_{23}O_3$.

Das *Bleioxydsalz* ist ebenfalls dem entsprechenden myristinsauren sehr ähnlich, auch mikroskopisch-unkrystallinisch, schmilzt bei **110—120°** C. und besteht aus

$$\dot{P}bC_{24}H_{23}O_3.$$

Das *Baryterdesalz* verhält sich wie das entsprechende myristinsaure. Seine Zusammensetzung ist $\dot{B}aC_{24}H_{23}O_3$.

Aus seinen Untersuchungen schliesst der Verf., dass der Walrath so wenig als die Butter fette Säuren enthalte, deren C_nH_n-Anzahl nicht durch 4 theilbar wäre.

XCVII.

Ueber die unorganischen Bestandtheile der Kartoffeln.

Von

Dr. Schulz-Fleeth.

(Pogg. Ann. XCII, p. 266, 1854, No. 6.)

In der Absicht, die Beziehungen der unorganischen Pflanzenbestandtheile zu den organischen zu erforschen, hat der Verf. die Kartoffeln zur Untersuchung gewählt und hat, so viel es sich thun liess, einzelne Bestandtheile der Kartoffeln ausgeschieden, wie z. B. die Stärke, die Schale u. s. w. und deren Salze ermittelt. Da er aber die organischen Elementarbestandtheile der fraglichen Substanzen nicht auch untersucht hat, so lassen sich zur Zeit noch

keine ergiebigen Resultate aus seinen Analysen erschliessen. Auch hatten die untersuchten Kartoffeln schon zu keimen begonnen und würde also die Analyse der organischen Bestandtheile von keinem besondern Werth gewesen sein.

In nachstehenden Tabellen sind die Resultate der Analysen zusammengestellt:

	Trockne Substanz in 100 Theilen frischer Kartoffeln.	Aschengehalt in 100 Th.		Procentige Zusammensetzung der Asche			1000 Theile trockner Kartoffeln enthalten
		frischer	trockner	mit $\ddot{C}$	nach Abzug der $\ddot{C}$		
I. Runde gelbe Kartoffel (Zuckerkartoffel).	21,36	1,225	5,03	48,46	57,44	$\dot{K}$	24,35
				15,47	18,34	KCl	7,78
				0,44	0,53	NaCl	0,22
				0,35	0,42	$\dddot{Fe}$	0,18
				0,71	0,84	$\dot{Ca}$	0,36
				2,12	2,52	$\dot{Mg}$	1,07
				14,06	16,67	$\dddot{P}$	7,07
				2,30	2,72	$\dddot{S}$	1,11
				0,44	0,53	$\ddot{Si}$	0,22
				15,65	—	$\ddot{C}$	7,87
II. Hellrothe Kartoffel	25,27	0,99	3,91	44,37	51,71	$\dot{K}$	17,39
				15,00	17,49	KCl	5,88
				1,30	1,52	NaCl	0,51
				0,44	0,51	$\dddot{Fe}$	0,17
				0,97	1,13	$\dot{Ca}$	0,38
				3,57	4,13	$\dot{Mg}$	1,40
				13,57	15,79	$\dddot{P}$	5,31
				5,52	6,45	$\dddot{S}$	2,17
				1,07	1,25	$\ddot{Si}$	0,42
				14,19	—	$\ddot{C}$	5,56
III. Blaue Kartoffel	22,58	1,00	4,44	45,94	55,30	$\dot{K}$	20,41
				12,65	15,23	KCl	5,62
				0,96	1,15	NaCl	0,43
				0,28	0,33	$\dddot{Fe}$	0,12
				0,82	1,00	$\dot{Ca}$	0,36
				3,88	4,63	$\dot{Mg}$	1,71

	Trockne Substanz in 100 Theilen frischer Kartoffeln.	Aschengehalt in 100 Th. frischer	Aschengehalt in 100 Th. trockner	Procentige Zusammensetzung der Asche mit $\ddot{C}$	Procentige Zusammensetzung der Asche nach Abzug der $\ddot{C}$		1000 Theile trockner Kartoffeln enthalten
III. Blaue Kartoffel				15,27	18,38	$\dddot{P}$	6,78
				2,48	3,00	$\dddot{S}$	1,10
				0,82	1,00	$\dddot{Si}$	0,36
				16,92	—	$\ddot{C}$	7,54
IV. Dunkelrothe Kartoffel	27,29	1,186	4,347	50,77	63,06	$\dot{K}$	22,07
				6,50	8,09	KCl	2,81
				0,27	0,31	NaCl	0,13
				0,32	0,38	$\dddot{Fe}$	0,14
				0,41	0,51	$\dot{Ca}$	0,18
				3,69	4,59	$\dot{Mg}$	1,61
				16,41	20,39	$\dddot{P}$	7,13
				1,95	2,42	$\dddot{S}$	0,84
				0,21	0,26	$\dddot{Si}$	0,09
				19,48	—	$\ddot{C}$	8,47
V. Lange gelbe K. (Holländ. oder Zuckerk. genannt.)	27,97	1,011	3,615	51,84	64,99	$\dot{K}$	18,75
				5,02	6,29	KCl	1,81
				0,58	0,73	NaCl	0,21
				0,42	0,53	$\dddot{Fe}$	0,15
				1,25	1,57	$\dot{Ca}$	0,45
				2,60	3,25	$\dot{Mg}$	0,94
				15,22	19,08	$\dddot{P}$	5,50
				2,34	2,93	$\dddot{S}$	0,84
				0,50	0,63	$\dddot{Si}$	0,18
				20,23	—	$\ddot{C}$	7,32
VI. Lange rothe K. mit tief liegenden Augen	21,05	0,55	2,631	44,63	53,05	$\dot{K}$	11,66
				3,25	3,86	K Cl	0,85
				1,13	1,34	NaCl	0,29
				1,98	2,35	$\dddot{Fe}$	0,52
				2,96	3,52	$\dot{Ca}$	0,78
				3,25	3,86	$\dot{Mg}$	0,85
				21,47	25,50	$\dddot{P}$	5,61
				4,24	5,03	$\dddot{S}$	1,11

	Trockne Substanz in 100 Theilen frischer Kartoffeln.	Aschengehalt in 100 Th. frischer	trockner	Procentige Zusammensetzung der Asche mit $\ddot{C}$	nach Abzug der $\ddot{C}$		1000 Theile trockner Kartoffeln enthalten
VI. Lange rothe K. mit tief liegenden Augen				1,27	1,51	$\dddot{Si}$	0,33
				15,82	—	$\ddot{C}$	4,13
VII. Runde weisse K.	23,666	1,047	4,423	51,03	65,93	$\dot{K}$	22,57
				9,41	12,15	KCl	4,16
				0,11	0,14	NaCl	0,05
				0,46	0,59	$\dddot{\overline{F}}e$	0,20
				1,04	1,33	$\dot{C}a$	0,45
				3,10	4,00	$\dot{M}g$	1,37
				11,59	14,97	$\dddot{\overline{P}}$	5,13
				0,34	0,44	$\dddot{S}$	0,15
				0,34	0,44	$\dddot{Si}$	0,15
				22,59	—	$\ddot{C}$	10,00

No. I. II. III. V. VII. waren auf derselben Feldmark gewachsen, welche guten und mittelguten Sandboden enthielt, No. VI. in einer Niederung, wo Raseneisenstein vorkam.

In nachstehenden Tabellen sind die Resultate von den Analysen der verschiedenen Theile der Kartoffeln zusammengestellt, welche folgendermassen getrennt wurden: Die Schale nahm der Verf. von gekochten Kartoffeln, nachdem sie mit destillirtem Wasser rein gewaschen war, das Stärkemehl aus den geriebenen und geschlämmten Kartoffeln, deren Rückstand, Faserstoff, ebenfalls analysirt wurde. Ein anderer Theil K. wurde zerrieben, abgepresst, filtrirt und der Saft durch Erhitzen coagulirt, das abgeschiedene Eiweiss wurde für sich und aus dem Filtrat davon der Rückstand nach dem Eindampfen untersucht.

Analyse der Kartoffelschalen.

	Trockne Schalen in 100 Theilen frischer Kartoffeln.	Aschengehalt in 100 Th. trockner Schalen.	Procentige Zusammensetzung der Asche mit $\ddot{C}$	Procentige Zusammensetzung der Asche nach Abzug		1000 Theile trockner Schalen enthalten
Von den Kartoffeln unter II.	0,35	8,733	51,71	72,86	$\dot{K}$	45,15
			2.30	3,25	KCl	2,01
			1,38	1,95	NaCl	1,21
			1,71	2,40	$\dddot{\text{F}}\text{e}$	1,49
			5,16	7,27	$\dot{C}a$	4,51
			4,98	7,01	$\dot{M}g$	4,35
			2,07	2,92	$\ddot{P}$	1,81
			0,30	0,40	$\dddot{S}$	0,24
			1,38	1,95	$\dddot{S}i$	1,21
			29,02	—	$\ddot{C}$	25,35
Von den Kartoffeln unter III.	0,313	10,320	47,31	68,10	$\dot{K}$	48,83
			2,99	4,31	KCl	3,08
			1,44	2,07	NaCl	1,48
			2,10	3,02	$\dddot{\text{F}}\text{e}$	2,16
			6,17	8,89	$\dot{C}a$	6,36
			4,20	6,04	$\dot{M}g$	4,33
			2,57	3,71	$\ddot{P}$	2,66
			0,30	0,43	$\dddot{S}$	0,31
			2,39	3,45	$\dddot{S}i$	2,47
			30,54	—	$\ddot{C}$	31,52
Von den Kartoffeln unter VII.		9,724	49,88	69,56	$\dot{K}$	48,51
			0,81	1,14	KCl, NaCl	0,79
			2,20	3,07	$\dddot{\text{F}}\text{e}$	2,14
			9,12	12,72	$\dot{C}a$	8,87
			5,03	7,02	$\dot{M}g$	4,89
			2,52	3,51	$\ddot{P}$	2,45
			0,25	0,35	$\dddot{S}$	0,24
			1,89	2,63	$\dddot{S}i$	1,83
			28,30	—	$\ddot{C}$	27,52

Der Verf. konnte nicht ermitteln, ob die Kohlensäure schon als solche an das Kali gebunden war. Unter Kieselsäure ist sowohl gebundene, als beigemengter Sand zu verstehen.

Analyse der Kartoffelfaser (und beigemengter Substanzen).

Die analysirte Faser war entweder von abgeschälten oder auch ganzen Kartoffeln erhalten, immer aber betrug die Schale nur eine geringe Menge.

	Aschengehalt in 100 Th. trockner Faser.	Procentige Zusammensetzung der Asche mit $\ddot{\mathrm{C}}$	Procentige Zusammensetzung der Asche nach Abzug $\ddot{\mathrm{C}}$		1000 Theile trockner Faser enthalten
Von No. II. abgeschält.	1,038	13,47	18,59	$\dot{\mathrm{K}}$	1,40
		2,36	3,26	KCl, NaCl	0,24
		0,63	0,87	$\dddot{\mathrm{Fe}}$	0,07
		30,94	42,72	$\dot{\mathrm{Ca}}$	3,21
		5,75	7,93	$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,60
		16,07	22,17	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	1,67
		3,23	4,45	$\dddot{\mathrm{Si}}$	0,33
		27,57	—	$\ddot{\mathrm{C}}$	2,86
Von No. I. ungeschält	1,258	16,95	22,48	$\dot{\mathrm{K}}$	2,13
		1,69	2,24	KCl, NaCl	0,21
		0,68	0,89	$\dddot{\mathrm{Fe}}$	0,085
		29,66	39,33	$\dot{\mathrm{Ca}}$	3,74
		5,08	6,74	$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,64
		1,86	2,47	$\dddot{\mathrm{Si}}$	0,23
		24,58	—	$\ddot{\mathrm{C}}$	3,09
		19,49	25,84	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	2,455
Von No. VI. geschält.	0,895	4,03	5,82	$\dot{\mathrm{K}}$	0,36
		1,61	2,32	KCl, NaCl	0,14
		0,81	1,17	$\dddot{\mathrm{Fe}}$	0,07
		41,13	59,30	$\dot{\mathrm{Ca}}$	3,68
		5,65	8,14	$\dot{\mathrm{Mg}}$	0,51
		13,71	19,77	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{P}}$	1,23
		2,42	3,49	$\dddot{\mathrm{Si}}$	0,22
		30,65	—	$\ddot{\mathrm{C}}$	2,74

	Aschengehalt in 100 Th. trockner Faser.	Procentige Zusammensetzung der Asche			1000 Theile trockner Faser enthalten
		mit $\ddot{C}$	nach Abzug $\ddot{C}$		
Von No. VII. abgeschält	0,764	6,30	8,51	$\dot{K}$	0,48
		2,36	3,19	KCl, NaCl	0,18
		0,80	1,06	$\overset{\cdots}{\overline{Fe}}$	0,06
		37,01	50,00	$\dot{Ca}$	2,83
		5,51	7,45	$\dot{Mg}$	0,42
		20,48	27,66	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	1,56
		1,57	2,13	$\overset{\cdots}{Si}$	0,12
		25,98	—	$\ddot{C}$	1,99

Aschenanalysen des vom Eiweiss befreiten Kartoffelsaftes.

	Aschengehalt in 100 Th. trocknen Extracts.	Procentige Zusammensetzung der Asche			1000 Theile trocknen Extracts enthalten
		mit $\ddot{C}$	nach Abzug $\ddot{C}$		
Von No. II.	36,483	49,21	58,92	$\dot{K}$	179,54
		11,18	13,38	KCl, NaCl	40,77
		0,15	0,18	$\overset{\cdots}{\overline{Fe}}$	0,54
		0,88	1,05	$\dot{Ca}$	3,22
		3,53	4,22	$\dot{Mg}$	12,89
		15,15	18,13	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	55,26
		3,33	3,99	$\overset{\cdots}{S}$	12,16
		0,10	0,11	$\overset{\cdots}{Si}$	0,36
		16,47	—	$\ddot{C}$	60,09
Von No. I.	23,449	49,74	60,32	$\dot{K}$	116,63
		14,92	18,10	KCl, NaCl	34,99
		0,26	0,32	$\overset{\cdots}{\overline{Fe}}$	0,61
		0,78	0,95	$\dot{Ca}$	1,84
		2,23	2,70	$\dot{Mg}$	5,22
		11,91	14,44	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}$	27,93
		2,62	3,17	$\overset{\cdots}{S}$	6,14
		17,54	—	$\ddot{C}$	41,13

Analyse des Kartoffeleiweisses.

			1000 Th. trockn. Eiweisses enthalten
100 Theile trocknes Eiweiss ent-	44,68	$\dot{K}\,\dot{Na}$	3,05
halten nach Abzug der $\dddot{S}$, $\ddot{C}$ und	17,50	$\ddot{\overline{Fe}}$	1,20
Cl 0,683 Asche	8,04	$\dot{Ca}$	0,55
	2,12	$\dot{Mg}$	0,14
	27,66	$\ddot{\dddot{P}}$	1,89
	100,00		6,83

Die Phosphorsäure war hauptsächlich an Eisenoxyd gebunden, nur sehr wenig an Magnesia.

Die trockne Stärke der Kartoffeln enthielt nicht ganz $^2/_{10}$ p. C. Asche, die nicht weiter untersucht wurde.

Was die Methode der Analyse anlangt, so hat der Verf. die möglichste Vorsicht gebraucht, dass bei der Einäscherung nicht Chlormetalle sich verflüchtigen konnten, und sonst war sie dieselbe, die er schon früher bei seinen andern Untersuchungen angegeben hat. Natron und Kali wurden nach dem besten bekannten Verfahren von einander geschieden.

XCVIII.

Ueber die unorganischen Bestandtheile des Roggens.

Von

Dr. **Schulz-Fleeth.**

(Pogg. Ann. XCII, 419.)

	Aschengeh. in 100 Th. trockner Substanz.	100 Theile Asche enthielten:									
		$\dot{K}$	K Cl	Na Cl	$\ddot{\overline{F}}e$	$\dot{C}a$	$\dot{M}g$	$\dddot{P}$	$\dddot{S}$	$\ddot{S}i$	$\ddot{C}$
I. Junge Pflanze mit Wurzeln, Mitte Januar.	7,151	37,9	12,77	1,72	1,37	3,11	3,80	18,27	2,76	6,21	12,07
1000 Th. trockn. Pflanz. enthielten		27,13	9,13	1,23	0,98	2,22	2,71	13,07	1,97	4,44	8,63
II. Junge Pflanze ohne Wurzeln, Mitte Mai	11,26	36,92	8,78	Spur	0,31	7,81	2,77	13,33	2,38	10,75	16,96
1000 Th. trockn. Pflanz. enthielten		41,57	9,89	Spur	0,35	8,80	3,11	15,01	2,70	12,10	19,09
III. Roggenpflanze i. d. Blüthe											
a) Halm ohne Aehren	5,30	32,95	6,36	0,63	0,29	6,99	2,75	11,75	0,98	21,09	16,22
1000 Th. trockn. Subst. enthielten		16,24	3,13	0,31	0,14	3,45	1,36	5,80	0,50	14,12	8,00
b) Aehren in der Blüthe	5,74	28,61	4,74	0,67	0,45	6,76	4,28	18,24	3,60	22,30	10,36
1000 Th. trockn. Subst. enthielten		16,41	2,91	0,38	0,26	3,78	2,45	10,46	2,07	19,25	5,94

Das Verhältniss der in $\dot{N}a\ddot{C}$ löslichen $\ddot{S}i$ zu der ganzen darin enthaltenen war in III a. = 25,17 : 34,20, in III b. = 24,88 : 37,44.

c) In Halm u. Aehren zusammen wár	5,05	32,17	6,06	0,63	0,31	6,93	2,91	12,88	1,46	21,30	15,34
und in 1000 Theilen derselben		16,24	3,06	0,31	0,16	3,50	1,47	6,51	0,73	10,77	7,74

	Aschengeh. in 100 Th. trockner Substanz.	100 Theile Asche enthielten:									
		$\dot{K}$	K Cl	Na Cl	$\dddot{Fe}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	$\dddot{S}$	$\dddot{Si}$	$\ddot{C}$
IV.											
Reifes Roggenstroh *a*) Halme ohne Aehren und Wurzeln	4,90	18,29	3,78	0,88	0,15	8,82	2,27	6,81	2,40	44,01	12,61
1000 Theile trockner Substanz enthielten		8,96	1,85	0,43	0,09	4,33	1,12	3,34	1,17	21,58	6,12
Die in $\dot{Na}\ddot{C}$ lösliche $\dddot{Si}$ verhielt sich zu der gesammten = 50,36 : 55,32.											
b) Aehren	11,71	5,83	0,30	0,60	0,22	4,04	1,33	6,47	0,15	77,51	3,53
1000 Theile trockner Substanz enthielten		5,88	0,29	0,59	0,20	4,04	1,32	6,47	0,15	77,55	3,53
Verhältniss der in $\dot{Na}\ddot{C}$ löslichen $\dddot{Si}$ zur Gesammtmenge = 80,33 : 97,56.											
c) Zusammensetzung v. Stroh ohne Wurzeln	5,55	15,47	3,00	0,80	0,20	7,72	2,04	6,73	1,90	51,61	10,55
Verhältniss der in $\dot{Na}\ddot{C}$ löslichen $\dddot{Si}$ zur Gesammtmenge = 57,70 : 65,04.											
1000 Theile davon enthielten		8,58	1,80	0,45	0,10	4,30	1,13	3,74	1,04	28,63	5,71
V.											
Reife Roggenkörner	1,93	34,50	—	0,90	0,20	2,75	11,38	47,52	Spur	2,75	—
1000 Theile trockner Körner enthielten		6,66	—	0,18	0,04	0,53	2,19	9,17	—	0,53	—

100 Th. lufttrockner Körner enthielten 14,10 Th. Wasser.
100 Th. lufttr. Stroh mit Aehren enth. 63,051 trockne*) Körner.

*) Ob der Verf. hier unter trocken lufttrocken oder getrocknet bei höherer Temperatur versteht, giebt er nicht an. D. Red.

Die Roggenpflanze zur Zeit der Blüthe und das reife Stroh mit Korn wurden in einem Jahre von demselben Boden geerntet, von welchem im folgenden Jahre im Mai die Pflanzen geschnitten wurden. Die im Januar entlehnten jungen Pflanzen waren aber aus einem andern Boden entnommen.

Das untersuchte Stroh war dicht über der Erde abgeschnitten. In dem Aschengehalt von 100 Th. trockner Substanz ist die als Sand etwa beigemengte Kieselerde mit eingerechnet, weil die Methode der Trennung mittelst $\dot{N}a\ddot{C}$ unsicher ist.

XCIX.

Notizen.

1) *Zwei neue Mineralspecies.*

T. S. Hunt (Phil. Mag. Vol. VII, No. 48, p. 499) hat eine Stufe untersucht, welche Herr Prof. Williamson von Dr. J. Wilson in Perth erhalten hatte. Dieselbe stammte aus dem 2ten Loos der 9ten Bathurst-Concession und zwar wahrscheinlich aus dem krystallinischen Kalkstein jener Gegend. Sie bestand aus weissen dichten Pyroxen oder Diopsid mit silbergrauem Glimmer, bläulich-grünen Apatitkrystallen, etwas Kupferkies und einem milchweissen spaltbaren Calcit neben einer rosenrothen Species, die dem gewöhnlichen Wollastonit ähnelte. Die letztere zeigt Spaltbarkeit des schiefen rhombischen Systems, hat 3,5 Härte und 2,765—2,776 spec. Gew., Glasglanz bis Perlmutterglanz. Halbdurchscheinend. Bruch uneben. Farbe rosenroth bis pfirsichblüthroth.

Vor dem Löthrohr wird das Mineral weiss und undurchsichtig, indem es Wasser verliert, und schmilzt dann unter Aufblähen zu einem weissem Email. Mit Salzsäure gekocht wird es theilweis zersetzt unter Abscheidung pul-

verförmiger Kieselsäure. Bei der quantitativen Analyse wurden die Alkalien, nachdem das Mineral durch Schmelzen mit Kalk und Chlorcalcium aufgeschlossen, mit Wasser aus der geschmolzenen Masse als Chlormetalle ausgezogen, und nachdem die Lösung durch kohlensaures Ammoniak vom Kalk befreit war, wie gewöhnlich bestimmt. Zur Ermittlung der erdigen Bestandtheile wurde das Mineral mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Das Resultat der Analyse ist:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	40,90	43,00	43,55
$\dddot{\mathrm{Al}}$	28,10 (Al, Fe u. Mn)	27,80	27,94
$\dddot{\mathrm{Fe}}$ u. $\dddot{\mathrm{Mn}}$		0,70	0,20
$\dot{\mathrm{Ca}}$	6,94	6,72	6,50
$\dot{\mathrm{Mg}}$	3,99	3,83	3,81
$\dot{\mathrm{K}}$	8,27	8,27	8,37
$\dot{\mathrm{Na}}$	0,95	0,95	1,45
$\dot{\mathrm{H}}$	9,00	9,40	8,61
	100,15	100,67	100,43

Dies Mineral nennt der Verf. *Wilsonit.* Es ist oft ganz eingelagert in den begleitenden krystallinischen Pyroxen, dessen Härte = 6,5, spec. Gew. = 3,186—3,192, Glas- bis Perlmutterglanz, Bruch muschlig bis uneben, durchscheinend bis halbdurchsichtig. Derselbe schmilzt vor dem Löthrohr schwer und unter Aufblähen zu einem farblosen Glas und zeichnet sich durch seinen beträchtlichen Gehalt an Thonerde aus, der bisher nur in den schwarzen eisenhaltigen Varietäten beobachtet ist. Die Analysen ergaben folgende Zusammensetzung:

$\dddot{\mathrm{Si}}$	51,50	50,90
$\dddot{\mathrm{Al}}$	6,15	6,77 (Al u. Fe)
$\dddot{\mathrm{Fe}}$	0,35	
$\dot{\mathrm{Ca}}$	23,80	23,74
$\dot{\mathrm{Mg}}$	17,69	18,14
Glühverlust	1,10	0,90
	100,59	100,45

Betrachtet man die Thonerde als einen Theil Kieselsäure ersetzend, so verhält sich der Sauerstoff der

$$\dddot{\mathrm{Si}} + \dddot{\mathrm{Al}} : \dot{\mathrm{R}} = 30{,}05 : 14{,}95 = 2 : 1.$$

2) *Berichtigung, den Antigorit betreffend.*

Bei einer frühern Analyse dieses Minerals (s. dies. Journ. XXI, 105) hatte E. Schweizer einen Wassergehalt von 3,7 p. C. gefunden, bei einer neuern Wiederholung aber (Pogg. Ann. XCII, 495) 13,3 und 13,26 p. C. Glühverlust. Wie dies zugegangen, weiss S. selbst nicht zu erklären, er meint aber, dass das Gesammtresultat der frühern Analysen unrichtig sei.

3) *Eisenblau als jüngste Bildung.*

Vor einigen Jahren hat F. Sandberger schon im ältern Diluvium von Mosbach bei Wiesbaden Ueberzüge von Eisenblau auf fossilen Pferdezähnen gefunden. Neuerlich (Pogg. Ann. XCII, p. 494) wurden beim Chausseebau unweit Wahen (zwischen Wiesbaden und Langenschwalbach) Pferdezähne zum Vorschein gebracht, an denen die Zwischenräume der Schmelzfalten mit krystallinischem indigo- und smalteblauem Eisenblau ausgefüllt waren. Diese Pferdezähne gehörten zufolge ihres grossen Gehalts an organischer Substanz offenbar der gegenwärtigen Schöpfung an und die Bildung des Eisenblaus hat augenscheinlich durch die Einwirkung der Gewässer des sumpfigen Wiesenbodens stattgehabt, in welchem sich viel Raseneisenstein findet. Diese Entstehung hat viel Analoges mit der Bildung des Wawellits auf alten Schindangern (Breithaupt Paragenesis pag. 126).

4) *Ueber das ägyptische Natron und die Natronseen in Afrika.*

Das kohlensaure Natron, vermittelst dessen die grosse Menge Seife auf Kreta und in ganz Griechenland bereitet wird, kommt unter dem Namen „*latroni*" aus Alexandrien in den Handel. X. Landerer (Jahrb. d. Pharm. I, p. 338) fand in Syra dasselbe in Gestalt braungelber Klumpen, in deren Innern bisweilen Thierknochen, Hörner von Widdern u. dgl. stecken. Diese sonderbaren Beimischungen

erklären sich aus der Gewinnung des fraglichen Rohstoffs. Die in der Nähe von dem ehemaligen Hermopolis und Mo-Mo-Memphis (nach Strabo und Plinius wurde von den alten Römern dieser District „*Praefectura nitriotica*" genannt wegen der bedeutend reichen Natronproduktion) befindlichen Natronseen bedecken sich nämlich vom Monat April an fortdauernd mit einer Salzkruste von Soda, die mit Schaufeln weggenommen und in Körbe gefüllt zum Abtropfen in die sandigen Ufer der Seen eingegraben wird. Die Kruste erneuert sich bis in den Anfang Septembers, und damit die Krystallisation schneller von statten gehe, werfen die mit jener Ausbeutung beschäftigten Araber verschiedene Gegenstände, unter andern auch gestorbene Schafe, Esel und Kameele hinein, um deren Knochen sich dann die Salzkruste ansetzt, während die weichen Theile verfaulen. Diese Natronlauge brauchen auch die Araber zum Begiessen ihrer Dattelbäume, weil nach einer allgemeinen Erfahrung dies sehr vortheilhaft auf die Fruchtbarkeit des Baumes und die Süssigkeit der Früchte einwirken soll.

Das gewonnene Natron, dessen Gehalt an reiner Soda oft 48 p. C. beträgt, wird auf eigenen Tennen in der Sonne getrocknet und in Thierfelle eingestampft von den Caravanen nach Alexandrien gebracht.

---

5) *Arsengehalt des Eisenochers zu Rehme.*

Der Ocher, welcher sich einige 100 Schritte vom Bohrloche der Quelle zu Rehme absetzt, ist von lockerer Beschaffenheit und schön gelber Farbe und enthält nach Wackenroder (Archiv d. Pharm. 2. R. LXXVIII, 129) im Mittel 0,9301 p. C. arsenige Säure. Dieselbe wurde als Dreifach-Schwefelarsen bestimmt, indem der Ocher in Salzsäure gelöst, die Lösung mit schwefliger Säure und nach Entfernung des Ueberschusses der letztern mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Den Schwefelniederschlag löste man in kohlensaurem Ammoniak und fällte aus der

Lösung durch Salzsäure und Schwefelwasserstoff das Schwefelarsen wieder heraus, welches bei 100° getrocknet und gewogen wurde. Die Eisenocher folgender Mineralwässer haben bisher Arsengehalt nachweisen lassen.

Wiesbaden	3,03	p. C.	Äs	(aus dem Badehaus zum Adler)
	2,61	„	„	(„ „ „ d. Hn. Lade)
	3,88	„	„	(aus dem Kochbrunnen).
Alexisbad	0,9215	„	„	(Badequelle).
	0,1125	„	„	(Trinkquelle).
Liebenstein	0,6128	„	„	(aus dem Säuerling).
Driburg	0,0629	„	„	(dito).
Carlsbad	3,72	„	„	(dunkler Sprudelstein).

---

6) *Trennung der Wolframsäure von Zinnoxyd.*

Dieselbe gelingt nach W. P. Dexter (Pogg. Annalen XCII, 1854, No. 6, p. 335) am besten durch Reduction der beiden Substanzen mittelst Wasserstoffgas, wobei Zinnoxyd zu Zinn und Wolframsäure zu Wolframoxyd wird. Wenn die mit Wasserstoff geglühte Masse alsdann mit Salzsäure gekocht wird, so bleibt Wolframoxyd zurück und aus dem Filtrat lässt sich das Zinn durch Schwefelwasserstoff fällen. Eine directe Probe, in welcher D. 46,44 p. C. Zinnoxyd und 53,56 p. C. Wolframsäure angewendet hatte, gab ihm bei der Analyse 46,21 p. C. Zinnoxyd und 52,81 p. C. Wolframsäure.

Die Trennung durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali gelang nicht, indem sich $^1/_3$ der angewendeten Wolframsäure im Wasser mit auflöste.

---

7) *Ueber Augustin's Entsilberungsmethode.*

Das für manche silberhaltige Kupfersteine so vortheilhafte Entsilberungsverfahren Augustin's mittelst Kochsalzlösung hat doch nicht so allgemeine Anwendbarkeit gefunden, als man erwarten sollte, und der Grund davon liegt in einem bedeutenden Silberverlust, der auf manchen

Hütten eintritt, und nicht durch das Verstäuben beim Mahlen und Sieben des Steins allein verursacht sein kann. Plattner (Dingl. polyt. Journ. CXXXIII, 33) hat daher, in der Voraussetzung, dass beim Rösten schon eine Verflüchtigung des Chlorsilbers, durch andere flüchtige Verbindungen veranlasst, stattfinde, einige directe Versuche angestellt, welche jene Voraussetzung bestätigen. Auch ist es bekannt, dass in den Condensatoren, welche an manchen Röstöfen angebracht sind, trotz todtgerösteter Erze ein silberhaltiger Absatz sich findet, namentliah bei einem Gehalt an Schwefelblei im Stein. Die Beimengungen, welche in dem todtgerösteten Kupferstein ausser $\dot{Cu}$ vorhanden zu sein pflegen, sind $\dot{Pb}$, $\dot{Pb}\dddot{S}$, $\dot{Zn}$, $\dot{Zn}\dddot{S}$, $\dddot{Sb}$, $\overset{\therefore}{Sb}$ und $\dot{Cu}\dddot{S}$. Wenn von diesen die schwefelsauren Salze und $\overset{\therefore}{Sb}\dddot{S}b$ mit NaCl geglüht werden, zerlegen sie sich in flüchtige Chlormetalle, von denen PbCl und ZnCl sich leicht bei dem Zutritt der Luft in basische Salze und freies Chlor, bei Anwesenheit von Wassergas in basische Salze und Chlorwasserstoff zersetzen. Letzteres aber wirkt auf das $\dot{Cu}$ und bildet CuCl oder $\overline{Cu}Cl$, welches sich mit den andern Chlormetallen verflüchtigt. Diese entweichenden Chlormetalle nun sind es, welche beim Gutrösten des Steins den Verlust an Silber herbeiführen, indem sie das Chlorsilber in die Verflüchtigung mit hineinziehen, um so mehr, je stärker der Luftzug im Ofen ist.

Der Verf. wies dies durch directe Versuche nach: er setzte ein Gemenge von

10	Grm.	$\dot{Cu}$ (rein)
3	„	PbCl
0,6	„	AgCl (geschmolzen und fein zertheilt)

in einer 2 Fuss langen und $^3/_4$ Zoll weiten Porzellanröhre einer schwachen Glühhitze aus, indem er einen feuchten Luftstrom langsam durchleitete. Das Porzellanrohr mündete in die eine Oeffnung eines doppelt tubulirten Glasballons, während in dem andern Tubulus eine 4 Fuss lange $^3/_4$ Zoll weite Glasröhre senkrecht stand, und oben mit einem geräumigen Glaskolben so überdeckt war, dass die Luft durch den Apparat ungehindert durchgehen un

zwischen Kolben und Glasröhre in die Atmosphäre treten konnte. Bald zeigte sich im Glasballon ein Sublimat, welches immerfort zunahm und sich zuletzt beim Heisswerden des Ballons auch in die Glasröhre und den Kolben verbreitete. Das erkaltete, graulich-weisse Sublimat betrug 6,61 p. C. vom angewandten Gemenge und enthielt in 100 Theilen:

63,8 PbCl und $\dot{Pb}$
32,8 ȻuCl
3,4 AgCl.

Der Anflug im Glasrohr und dem Kolben bestand hauptsächlich aus CuCl.

Es folgt also hieraus, dass die Augustin'sche Entsilberungsmethode besonders dann starken Verlust an Silber herbeiführen muss, wenn die Erze bleihaltig sind, dass aber auch andere flüchtige Chlorverbindungen bildende Metalle nachtheilig sind, deren Schwefelverbindungen beim Todtrösten sich nicht völlig in Oxyde zerlegen (die auf Kochsalz nicht einwirken), sondern schwefelsaure Salze hinterlassen.

---

8) *Verbesserter Gussstahl.*

J. Talabot zu Paris und J. M. Stirling zu Birmingham haben eine Methode gefunden, den Cementstahl, der geschmolzen werden soll, durch Zusätze gewisser Metalloxyde so zu modificiren, dass daraus ein Gussstahl von bestimmten Eigenschaften erhalten wird (Dingl. polyt. J. CXXXII, p. 201). Bekanntlich ist Stahl mit starkem Kohlegehalt hart, der mit geringerem Kohlegehalt weich. Schmilzt man ersteren mit 3—4 p. C. Magneteisenstein, oder mit $^1/_{50}$—$^1/_{200}$ gebranntem Kalk, so wird er weich. Setzt man aber zu weichem Stahl $^1/_{1000}$—$^1/_{2000}$ Zinnoxyd, so wird derselbe hart. Zinkoxyd, im Betrag von $^1/_{400}$—$^1/_{200}$ macht Stahl zähe.

Die Metalloxyde werden entweder zugleich mit dem Cementstahl in den Schmelztiegel eingesetzt, oder erst, wenn der Stahl im teigartigen Zustande ist.

---

9) *Reinigung der Schwefelsäure.*

Die bisher vorgeschlagenen Methoden, die käufliche Schwefelsäure von den Oxyden des Stickstoffs und der arsenigen Säure zu reinigen, welche theils in der Anwendung des schwefelsauren Ammoniaks (Pelouze), theils in der des Schwefels (Barruel) oder Papierschnitzel (Wackenroder), andrerseits in der Behandlung der verdünnten Säure mit Schwefelwasserstoff bestehen, sucht J. Löwe (Dingl. polyt. J. CXXXII, 205) durch andere kürzere zu ersetzen.

Um die Oxydationsstufen des Stickstoffs zu entfernen, wird bis 118° erwärmte Schwefelsäure mit trockner Oxalsäure so lange versetzt, als die Säure noch auf Eisenvitriol reagirt. Um die arsenige Säure wegzuschaffen, wird unter stetem Umrühren in erhitzte concentrirte Schwefelsäure feingeriebenes trocknes Kochsalz in kleinen Portionen eingetragen. Dabei entweicht das Arsen als $AsCl_3$.

---

10) *Jodhaltige rohe Salpetersäure.*

Dr. Mirus (Archiv d. Pharm. 2. R. LXXVIII, p. 271) erhielt aus der Fabrik von Schönebeck eine rohe Salpetersäure von 1,392 spec. Gew. bei + 11° R., die farblos, von Schwefelsäure und Metalloxyden frei war und nur eine Spur Chlor enthielt. Ein Theil davon, bis 1,20 spec. Gew. verdünnt, blieb farblos. Als sie destillirt und der erste Antheil Destillat mit Silbersolution versetzt wurde, fiel ein weisser, schwach ins Gelbliche ziehender Niederschlag, der unlöslich in Ammoniak war. Beim Kochen füllte sich die Retorte mit Joddämpfen und das Destillat färbte Stärke blau. Die Jodreaction hörte auf, als bei der Destillation von 12 Pfund Säure 8—10 Unzen übergegangen waren. Es destillirte dann nur reine Säure mit einer Spur Chlor über.

Dieselbe Beobachtung hat auch schon Barreswill (*Journ. de Pharm. et Chim. T. XXIV*) gemacht und Wacken-

r oder bestätigt sie ebenfalls. Wahrscheinlich rührt das Jod aus dem Chilisalpeter her.

---

11) *Aschenanalyse der Früchte von Prunus domestica.*

W. Tod (Archiv d. Pharm. 2. R. LXXVIII, 136) hat das Fleisch und die Kerne der reifen Zwetschen untersucht und folgendes Resultat erhalten:

Das frische Fleisch von 249,1 Grm. Zwetschen wog 232,41 Grm., bei 100° C. getrocknet 91,506. Die Kerne davon wogen 16,69 Grm., bei 100° C. getrocknet 11,536 Grm.

91,506 Grm. Fleisch gaben 14,0 Grm. Kohle, nach dem Ausziehen mit Wasser 0,36 Grm. Asche.

11,536 Grm. Kerne gaben 3,55 Grm. Kohle, nach dem Ausziehen mit Wasser 0,900 Grm. Asche.

100 Th. trocknen Zwetschenfleisches enthielten:		100 Th. trockner Kerne enthielten:	
$\dot{K}\dddot{S}$	0,398		0,059
$\dot{K}\ddot{C}$	0,315		0,006
$\dot{Ca}_3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,287		0,198
$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,046		0,044
$\overline{\dddot{Al}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,021	KCl	0,018
$\dot{Mg}\ddot{C}$	0,052		0,120
$\dot{Mn}\ddot{C}$	0,006		0,003
$\dot{Ca}\dddot{Si}$	0,019	$\overline{\dddot{Fe}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,040
$\dddot{Si}$	0,006		0,051
	1,150	$\dot{Ca}\ddot{C}$	0,166
			0,705

100 Th. frische Zwetschen enthalten:

58,62	Th.	Wasser,
40,75	„	organ.
0,63	„	unorg. Bestandth.

	Das Fleisch d. frischen Zw.	der frischen Kerne
	enthalten in 100 Theilen:	
Wasser	60,63	30,90
Org. Bestandth.	38,97	65,30
Unorg. „	0,40	3,80

---

12) *Analyse der Vogelbeeren.*

J. Byschl (Archiv. d. Pharm. 2. R. LXXVIII, 188) fand in 1000 Th. reifer Vogelbeeren:

691,00 Wasser,
309,00 feste Bestandth.

Letztere enthielten 10,464 Th. Asche.

Der ätherische Auszug bestand aus:

Eisengrünendem Gerbstoff, Aepfelsäure, rothem Farbstoff und Kalksalzen	2,00
Wachsartiger Materie mit rothem Farbstoff und stearoptenartigem Oel	4,50
Der alkoholische Auszug enthielt:	
Zucker, gährungsfähig / „ nicht gährungsfähig (Sorbin)	8,22
Eisengrünenden Gerbstoff, Aepfelsäure, Bitterstoff und Kalksalze	198,78
Der wässrige Auszug enthielt:	
Gummigen Extractivstoff	10,50
Der salzsaure Auszug enthielt:	
In Humussubstanz verwandelte Materie	26,50
Pflanzenfaser, unlösl. Rückstand	58,50

Das Sorbin konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

---

13) *Darstellung des Nitrobenzids.*

Nach R. Böttger (Dingl. polyt. Journ. CXXXII, 76) erhält man nicht unbeträchtliche Mengen Nitrobenzid, wenn man Leuchtgas, sowohl aus Steinkohlen als aus Harz bereitet, durch rauchende Salpetersäure strömen lässt. Namentlich ist das Harzgas reich an Benzin und verdankt die Helligkeit seiner Flamme diesem Kohlenwasserstoff. Nach der Behandlung mit rauchender Salpetersäure hat es daher bedeutend von seinem Leuchtvermögen verloren.

Die Anwesenheit des Benzins im Leuchtgas lässt sich auch leicht nachweisen, wenn das Leuchtgas durch Alkohol eine Zeit lang geströmt ist und letzterer alsdann mit Wasser

vermischt wird. Dann scheidet sich unreines Benzin auf der Oberfläche aus.

---

14) *Ueber Fraxinin, die krystallisirbare Substanz in der Eschenrinde.*

Die von Keller in der Rinde von *Fraxinus excelsior* gefundene krystallisirbare Substanz, welche Buchner Fraxinin genannt und mit dem Mannit gleich zusammengesetzt fand (s. dies. Journ. LIX, p. 206), hat Stenhouse (Phil. Mag. Vol. VII, No. 48, p. 501) auch nach der von Keller vorgeschriebenen Methode dargestellt und aus Alkohol umkrystallisirt. Er erhielt ebenfalls Krystalle, die alle Eigenschaften des Mannits besassen und in 100 Th. aus

C	38,897
H	7,882
O	53,221

bestanden, also nichts anders denn Mannit waren. Keller hatte demnach seine Krystalle nicht gehörig von einem anhängenden Bitterstoff gereinigt.

---

15) *Darstellung des schwefelsauren Chinins.*

Nachstehendes Verfahren von Herring (Dingler's polyt. Journ. CXXXII, 211) beruht auf der Ausziehung des Chinins ohne Anwendung von Alkohol.

Man kocht die gepulverte Rinde mit Aetznatron, um die extractiven und gummiartigen Farbstoffe auszuziehen, dann nach dem Auswaschen drei Mal mit Schwefelsäure, das erste Mal mit stärkerer, die beiden folgenden Male mit schwächerer. Das letzte Decoct wird später zum Ausziehen frischer Rinde benutzt.

Die beiden ersten sauren Abkochungen dampft man bei 39° R. ein und filtrirt sie von etwa ausgeschiedenem Farbstoff ab. Die Lösung wird durch Natron gefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die aus der Lösung erhaltene Krystallmasse, welche aus unreinem schwefelsauren Chinin,

Chinidin und Cinchonin besteht, wird abgepresst, umkrystallisirt und die erhaltenen Krystalle reinigt man mittelst Thierkohle.

Um die durch das Aetznatron ausgezogenen Alkaloide nicht zu verlieren, wird die Lösung mit überschüssiger Salzsäure eingedampft und nach Entfernung ausgeschiedenen Farbstoffs mit Kalkhydrat gefällt. Aus dem Kalkniederschlag zieht man die Alkaloide mit Terpenthinöl oder Benzin aus und versetzt die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, welche die Alkaloide aufnimmt und sich unter dem Oel ansammelt. Die schwefelsaure Lösung wird abgezogen und dann wie früher mit Natron behandelt.

---

12) *Weingeist aus dem Waschwasser des Krapps.*

Behufs der Bereitung der sogenannten Krappblumen wird bekanntlich die zermahlene Wurzel mit Wasser mehrmals gewaschen und der Rückstand alsdann getrocknet und unter dem Namen Krappblumen in den Handel gebracht.

Das Waschwasser enthält nun eine bedeutende Menge Zucker, der ohne weiteren Zusatz von Hefe in Gährung übergeht, da der Krapp selbst ein Ferment enthält. Die Gährung dauert indess länger, als in gewöhnlicher Zuckerlösung, nämlich 6—8 Tage. Man erhält in der Regel aus 2500 Gallonen Flüssigkeit von 30^0 (Allan) 60 Gallonen Weingeist von 86—95 Volumproc.

(Dingl. polyt. Journ. CXXXII, p. 457.)

---

17) *Ueber das Opium aus der Agentur Benares.*

Aus einem Bericht des Gouvernements in Bengalen, welcher von Dr. med. Catwell durch Weppen mitgetheilt ist (Archiv d. Pharm. LXXVIII, 157. 275) und der über den Anbau des weissen Mohns und die Bereitung des Opiums genaue Auskunft giebt, entnehmen wir folgende bemerkenswerthe Thatsachen:

Wenn der Mohnsaft von den Bauern eingesammelt, durch das Aussetzen an der Luft im Schatten (für die Ausfuhr nach China) oder in der Sonne (für den einheimischen Verbrauch) zur gehörigen Consistenz gebracht und zu den üblichen Kugeln oder quadratischen Stücken, in denen das Opium verkauft wird, geformt ist, werden zwei Stück ausgewählt und dem Opiumprobirer in Calcutta übersendet. Die chemische Analyse der Opiumproduction in Benares ergab für die Jahre 1845—49 folgende Zusammensetzung des Opiums:

Jahr.	Kaltes wässeriges Extract aus 100 Gran.	Morphin in p. C.	Narcotin in p. C.
1845—46	51,29	2,48	5,26
1846—47	42,75	2,38	4,52
1847—48	41,84	2,20	5,68
1848—49	47,99	3,21	4,06

Es unterscheidet sich das bengalische vom türkischen und ägyptischen Opium durch den bemerkenswerthen Ueberschuss des Narcotins über das Morphin, der in allen Jahren constant ist. Ob dies in der verschiedenen Behandlung des Saftes nach dem Einsammeln liegt, indem man ihn in der Türkei mit Speichel schlägt, in Malwa in Leinöl taucht, ist unentschieden.

Im Februar 1850 frisch gesammelter Saft, von welchem nichts Flüssiges entfernt war, enthielt in 1000 Gran 1,11 Morphin und 3,27 Narcotin, 1000 Gran des bis zur probehaltigen Consistenz bei 92° C. eingedickten Saftes enthielten 24,9 Morphin und 30,9 Narcotin.

Im Februar frisch gesammelter Saft, bis 7ten Mai in einer Porzellanschale öfters umgerührt, bis er fest geworden, enthielt in 1000 Gran 26,1 Morphin und 32,8 Narcotin.

Der geringere Gehalt an Morphin und der grössere an Narcotin veranlasst zu der Frage, ob nicht etwa bei dem Stehen das Narcotin sich in Morphin verwandele?

Die aus dem eingesammelten Saft von der sich verdickenden Masse von selbst abfliessende braune Flüssigkeit (*Pussewah* genannt) enthält noch eine beträchtliche

Menge der Alkaloide; man lässt sie ebenfalls eindicken und verwendet die Masse zu den Hüllen der Opiumkugeln.

Nachtheilige Wirkungen des Opiums auf die damit beschäftigten Arbeiter, von denen ein Theil fortdauernd mit blossen Füssen in demselben herumstampft, ein anderer mit den Händen dasselbe durcharbeitet, haben sich nie beobachten lassen. Selbst die Europäer in der Factorei, die den ganzen Tag unter den gefüllten Kisten bei 35 bis 40° C. hin und her gehen, verspüren nie nachtheilige Wirkung davon.

---

18) *Vorkommen der Gerbsäuren in den Holzpflanzen.*

Die in dem Holzessig entdeckte Pyrosäure, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Pyrogallussäure zeigte (dies. Journ. LXI, p. 374) hat nach Pettenkofer (Jahrb. der Pharm. I, 360) die Zusammensetzung der Pyrokatechusäure oder Brenzmorinsäure. Man erhält sie nicht nur aus der Rinde, sondern auch aus dem Holz selbst durch trockne Destillation, aber auch aus dem sehr fein zerkleinerten Holze, wenn dasselbe mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln und zuletzt mit Kalilauge hinreichend erschöpft wird. Aus dieser Thatsache lässt sich schliessen, dass jene Pyrosäure nicht blos aus einer Gerbsäure, sondern auch aus einem andern im Holze befindlichen Stoff entstehen kann, der in Alkohol, Wasser und Alkalien unlöslich ist und in naher Beziehung zu den Gerbsäuren stehen mag. Bei der trocknen Destillation von Stroh, Papier und Stärke bildet sich keine Spur der Pyrosäure.

---

19) *Ueber Indigprüfungen.*

Die Unzuverlässigkeit der Titrirmethoden Schlumberger's (mit Chlorkalk) und Bolley's (mit chlorsaurem Kali) veranlasste Mohr (Dingl. polyt. Journ. CXXXII, 363) ein neues voluminometrisches Verfahren mit übermangansaurem Kali zu versuchen. Man tröpfelt in die schwefelsaure Lösung des zu untersuchenden Indigos (nicht etwa

in die wässrige Suspension desselben) eine (mit Eisen austitrirte) Lösung des übermangansauren Kalis und schüttelt sogleich das Gefäss tüchtig um. Die Operation ist beendet, wenn die grünliche Farbe verschwunden und eine braune eingetreten ist. Man darf nicht zusetzen, bis die Farbe des übermangansauren Salzes erscheint, sonst verbraucht man zu viel, welches zur Oxydation anderer Stoffe dient, nicht aber des Indigblaus.

Die Lösung des Indigs in Schwefelsäure empfiehlt der Verf. in einem 4-Unzenglase zu bewerkstelligen, in welchem der fein gepulverte Indig mit mehren Unzen Granaten geschüttelt wird. Man nimmt auf 1 Grm. Indigo (lufttrocken) 12—15 Grm. $\dot{H}\dddot{S}$ und setzt das Ganze an einen warmen Ort. Wenn die Lösung erfolgt ist, giesst man sie in eine Literflasche und füllt diese mit Wasser voll.

Die titrirende Bestimmung des Indigos ist natürlich nur relativ, weil es äusserst schwer ist, reines Indigblau sich darzustellen. Man muss daher mehre Proben, unter denen vom sogenannten besten im Handelswerthe, zugleich anstellen.

---

20) *Ueber die Milch.*

Die Anwesenheit des Albumins in der Milch ist jetzt hinlänglich bekannt, aber mit der veränderten Eigenschaft, dass es durch Erhitzen der Milch bis 100° nicht coagulirbar ist. Morin (*Journ. de Pharm. et de Chim.* 3. *Sér. T. XXV*, p. 423) hat deshalb eine Reihe Versuche angestellt, um zu ermitteln, welches die Ursache dieser Erscheinung sei und glaubt dieselbe darin gefunden zu haben, dass in der Milch das Albumin nicht mit einer Basis verbunden sei. Denn wenn man durch überschüssige Essigsäure coagulirte Milch vom Käsestoff abfiltrirt, so entsteht erst bei 100° in dem Filtrat ein weiteres Coagulum; versetzt man aber letzteres kalt erst mit Kali und dann mit Essigsäure, so entsteht sogleich ein Coagulum. Dasselbe geschieht auch, wenn man nur die zur Sättigung des Albumins erforderliche Menge Alkali zusetzt und die Flüssigkeit sich selbst

einige Stunden überlässt. Aehnlich verhält sich Hühnereiweiss. Da dieses die Eigenschaft auch des Caseïns ist, so scheint das letztere fast nur eine Modification des Albumins zu sein, welche in der Milch mit einer Basis verbunden ist. Die Versuche indessen, ein Caseïn künstlich mit Hülfe von Albumin und den erforderlichen Salzen, welche die Analyse angiebt, darzustellen, gelangen nicht und der Verf. glaubt, dass beide in der That wesentlich von einander verschieden seien, da sie beide entgegengesetzte Elektricitäten besitzen, das Caseïn positiv, das Albumin negativ ist.

Die Analyse einer Milch von einer namhaften Milchwirthschaft führte der Verf. auf folgende Art aus:

Das durch Essigsäure coagulirte Caseïn wurde gewaschen und getrocknet und mit Aether von der Butter befreit. Das aus den Molken durch Erhitzen coagulirte, gewaschene und getrocknete Eiweiss enthielt kein Fett mehr. Die von Käsestoff, Fett und Eiweiss befreiten Molken gaben beim Eindampfen einen Niederschlag von basisch-phosphorsaurem Kalk und beim weiterem Concentriren Milchzucker. Die Mutterlauge davon wurde zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei wieder etwas Milchzucker und phosphorsaurer Kalk ungelöst blieben, und die Lösung mit Alkohol versetzt, wodurch eine gallertartige Materie (oder eiweissartige nach Mialhe) gefällt wurde. Die alkoholische Flüssigkeit gab beim Abdampfen zur Trockne einen Rückstand, der beim Verbrennen 4 p. C. Asche hinterliess, die $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}_3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\mathrm{P}}}$, NaCl und $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{C}}$ enthielt; von diesen mag 1 Theil des $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\ddot{\mathrm{C}}$ als $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}$ mit dem Caseïn verbunden gewesen sein.

In 1000 Grm. Milch waren enthalten an festen Bestandtheilen:

Caseïn	36,138	36,615 Grm.
Natron	0,477	
Butter		13,782
Albumin		3,904
Milchzucker		36,000
Gallertartige Materie		3,824
Gelatine		
In Alkohol Lösliches		5,424
Phosphors. Kalk		2,562
Chlornatrium		0,564
		102,675

Diese Milch war offenbar schon abgerahmt, da sie so wenig Butter enthielt.

Die Anwesenheit der gallertartigen Materie in der Milch hat der Verf. dadurch aufgefunden, dass er Milch durch Membranen diffundiren liess. Ohne Zweifel ist dies dieselbe Substanz, welche Fourcroy und Vauquelin schon in der Mutterlauge des Milchzuckers als nicht durch Säuren coagulirbar, durch Gerbstoff und Chlor fällbar und gegohrenem Kleber ähnlich beschrieben. Sie ist auch, wie Corvisart (C. R. XXXV, 244) bewies, in dem Hühnereiweiss enthalten.

Gelatine ist als solche in der Milch enthalten, denn wenn man die Flüssigkeit, aus welcher der Milchzucker herauskrystallisirt ist, mit wenig Alkohol versetzt, um sie vor Fäulniss zu hüten, so erstarrt sie nach einer gewissen Zeit zu einer Gallerte mit allen bekannten Eigenschaften dieser Substanz.

Directe Versuche zeigten, dass das Caseïn der Körper ist, welcher mit Fett die Emulsion bildet; dies thut die Gelatine nur in einem geringeren Grade, aber die so gebildete Emulsion hat mehr Beständigkeit. Man könnte diese Gelatine, um an ihr beträchtliches Vorkommen in der Milch zu erinnern, Galaktine nennen.

---

21) *Veränderung des Bluts nach Genuss von Leberthran und Cocusnussöl.*

Nach Theoph. Thompson (Philos. Magaz. Vol. VII, No. 48, p. 521) wurde das Blut der Phthisiker in Folge des Genusses von Leberthran und Cocusnussöl reicher an Blutkörperchen. Die Analyse des Bluts hat Dugald Campbell in folgender Art ausgeführt:

Die abgelassene und gewogene Menge Blut wurde nach dem Coaguliren auf Löschpapier 4—5 Stunden lang getrocknet, der Rückstand gewogen und in zwei Theile getheilt, wovon der eine im Wasserbad getrocknet, der andere in kaltem Wasser bis zum Farbloswerden macerirt, dann getrocknet, mit Alkohol und Aether behandelt und

endlich ebenfalls gewogen wurde. Aus der Differenz des rückständigen Fibrins und des trocknen Klumpens wurde die Blutkörperchenmenge berechnet. So erhielt man bei 7 Schwindsüchtigen:

		Blutkörper.	Fibrin.
1. Stadium vor Genuss d. Leberthrans	(Mann)	129,26	4,52
	(Weib)	116,53	13,57
2. „ nach „ „ „	(Mann)	136,47	5,00
	(Weib)	141,53	4,70
3. „ „ „ „ „	(Mann)	138,74	2,23
3. „ „ „ „ Cocusnussöl	(Mann)	139,95	2,31
	(dito)	144,94	4,61

Das angewendete Cocusnussöl war ein reines Oleïn, erhalten durch Auspressen des rohen in Ceylon und Malebar aus Copperah (getrockneten Cocusnusskernen) dargestellten Cocusöls, gereinigt durch Behandlung mit Alkali und wiederholtes Waschen mit Wasser. Es brennt mit schwach blauer Flamme und gehört zu den nicht trocknenden Oelen.

Mandelöl und Olivenöl leisteten nicht dieselben Dienste wie Leberthran und Cocusnussöl.

---

22) *Zersetzungsprodukte der Proteïnkörper.*

Lässt man rauchende Salpetersäure, mit $^1/_2$ Vol. concentrirter Salzsäure vermischt, auf Hühnereiweiss, Kleber oder Fibrin einwirken, so destillirt nach Dr. Mühlhäuser (Jahrb. d. Pharm. I, p. 330) mit saurem Wasser ein farbloser Körper über und in der Retorte bleibt eine klare syrupdicke Masse zurück, über welcher eine Mutterlauge schwimmt, aus der bei Zusatz von Wasser und dann von Alkohol noch mehr der letzterwähnten Masse erhalten werden kann.

Den flüchtigen überdestillirten Körper nennt der Verf. *Chlorozol* und beschreibt ihn als kaum gelblich gefärbtes, stark saures Oel von 1,555 spec. Gew. und sehr heftig die Augen reizendem Geruch. Es ist sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich, lässt sich ohne Wasser nicht un-

zersetzt destilliren, für sich stark erhitzt verpufft es heftig. Die Analyse gab Zahlen, welche sich der Formel

$$C_8H_3Cl_3N_2O_8$$

nähern, wiewohl die Zahlen im Chlor- und Wasserstoffgehalt bei verschiedenen Analysen sehr abweichen. Erhitzt man Chlorazol bis 140° C., so destillirt ein demselben in den Eigenschaften ähnlicher Körper über, der aber nach der Analyse nur eine Zusammensetzung liefert, die (obwohl mit sehr schwankenden Zahlen) sich der Formel

$$C_4H_2Cl_3NO_4$$

nähert.

Der in der Retorte zurückgebliebene nicht flüchtige Körper, mit Wasser gehörig gewaschen, bildet eine an der Luft röthlich oder bräunlich werdende Flüssigkeit von saurer Reaction, der Consistenz des Terpenthins und 1,36 spec. Gew. Sie riecht ähnlich wie Bittermandelöl, schmeckt bitter, macht auf Papier einen Fettfleck und löst sich in Alkohol, nur wenig in Wasser. Beim Erhitzen bräunt sie sich und hinterlässt eine aufgeblähte leicht verbrennliche Kohle. Die Analyse ergab mit denselben Schwankungen wie bei den vorerwähnten Körpern Zahlen, welche sich der Formel $C_{24}H_{12}Cl_3NO_8$ nähern.

---

23) *Die sichere Erkennung von Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.*

Die beste Erkennung von Blutflecken beruht bekanntlich auf dem Dichroismus der Lösung des Blutroths in Alkali. Ist der Blutfleck auf einem ungefärbten Gewebe, so hat die Erkennung meist keine Schwierigkeit, indem das Blutroth durch längere Digestion in kaltem Wasser sich löst und das Rückständige unter dem Mikroskop als Fibrin erkannt wird. Setzt man zu einer Lösung des Blutroths Chlorwasser, so entfärbt sie sich und auf derselben schwimmen alsdann weisse Flocken. Salpetersäure verursacht eine weissgraue Fällung, Galläpfeltinctur eine schwach violette.

Ist aber der Blutfleck auf Eisen und mit Rost untermischt, so löst sich das Blutroth in kaltem Wasser nicht mehr, sondern erst durch Kochen der Masse mit Kalilösung erhält man die rothe, grünliche Lösung. Ist das Blut auf Eisen eingetrocknet, so löst sich der Fleck leicht ab, während die blossen Rostflecken fest sitzen. Durch die Ammoniakentwicklung beim Erhitzen von Eisenrost wird die Anwesenheit des Bluts nicht festgestellt, da bekanntlich Eisenoxyd Ammoniak verdichtet. Aber wenn ein mit Blut vermischter Eisenrost mit Kalium erhitzt wird, so bildet sich Cyankalium.

Das Verhalten des Bluts gegen Eisenoxyd hat H. Rose (Jahrb. d. Pharm. I, 365) durch besondere Versuche ermittelt, deren Resultat Folgendes ist: Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat fällt aus verdünntem Blutroth dasselbe vollständig nach 24 Stunden aus, geglühtes Eisenoxyd nur theilweis. Eisenchlorid mit wenig Blutroth versetzt und durch Ammoniak gefällt, giebt ein Filtrat, in welchem kein Blutroth mehr enthalten ist. Eisenammoniakalaun, eben so behandelt, verhält sich etwas anders, das Blutroth fällt durch Ammoniak nur dann, wenn jener Salmiaklösung zugesetzt ist.

Thonerdehydrat verhält sich ähnlich wie Eisenoxydhydrat, nur scheint eine grössere Menge desselben dazu zu gehören, um das Blutroth zu entziehen. Gepulverter Thon braucht lange Zeit, um aus einer verdünnten Flüssigkeit das Blutroth zu fällen und das letztere fängt während der Zeit schon an, sich zu zersetzen. Immer aber ist in dem rückständigen Thon durch Kalilösung das Blutroth zu entdecken. Aus einer concentrirten Blutrothlösung nimmt gepulverter Thon selbst nach langer Zeit kein Blutroth auf.

In humusreicher Erde sind Blutflecken schwer zu erkennen, da Wasser kein Blutroth auszieht und die Auflösung in Kali dunkelbraun gefärbt ist. In solchem Fall ist es am besten, die Kalilösung mit Chlorwasser zu versetzen und zu sehen, ob sich weisse Flocken ausscheiden.

---

24) *Preisaufgabe.*

Die physikalisch-mathematische Classe der Berliner Akademie der Wissenschaften hat folgende Preisaufgabe, welche im Jahre 1851 aufgegeben war, aber keine Beantwortung erhalten hatte, auf weitere drei Jahre bis zum Jahre 1857 verlängert.

„Die Theorie des hydraulischen Mörtels ist bereits in vieler Hinsicht aufgeklärt worden. Sie beruht offenbar auf einer Bildung zeolithartiger Silikate. Noch kennt man aber das chemische Verhalten der Verbindungen, die sich bei Anwendung der verschiedenen Mörtel bilden, nicht genau genug. Die Akademie wünscht eine umfassende Arbeit über diesen Gegenstand, und besonders eine nach zweckmässigen Methoden angestellte Untersuchung der Produkte der Mörtelbildung."

Die ausschliessende Frist für die Einsendung der Beantwortungen dieser Aufgabe, welche nach der Wahl der Bewerber in deutscher, lateinischer oder französischer Sprache geschrieben sein können, ist der 1. März 1857. Jede Bewerbungsschrift ist mit einem Motto zu versehen und dieses auf dem Aeussern des versiegelten Zettels, welcher den Namen des Verfassers enthält, zu wiederholen. Die Ertheilung des Preises von 100 Dukaten geschieht in der öffentlichen Sitzung am Leibnizischen Jahrestage im Monat Juli des gedachten Jahres.

---

25) *Ueber die Acetontheorie.*

Von G. Städeler.

Vor etwa einem Jahre hatte ich die Ehre, der Königl. Gesellschaft d. Wissensch. zu Göttingen eine Abhandlung „*Untersuchungen über das Aceton*" vorzulegen, aus welcher ein sehr gedrängter Auszug in den Nachrichten der Gesellschaft (Juni 1953) mitgetheilt wurde. Die zahlreichen interessanten Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Acetons, auf welche ich die Aufmerksamkeit der Chemiker lenkte, liessen keinen Zweifel darüber, dass dasselbe als

der Methyläther des Aldehyds zu betrachten sei, womit auch seine Bildung aus essigsauren Salzen im Einklang steht, wenn man mit Frankland*) die Essigsäure als Methylameisensäure betrachtet. Ich habe dies durch einfache Formeln nachgewiesen.

Meine Untersuchungen hatten mich also zu derselben Ansicht über die Constitution des Acetons geführt, die schon im Jahre 1840 von Löwig ausgesprochen wurde, als es ihm gelang, unter den Zersetzungsprodukten desselben durch Kali die Gegenwart von Holzgeist nachzuweisen. Löwig sagt ganz unzweideutig (Pogg. Ann. L, p. 308): *„Demnach kann das Aceton angesehen werden als eine Verbindung von Acetyloxyd mit Holzäther:* $C_2H_3O.C_4H_3O = C_6H_6O_2$" und sowohl in seinem Grundriss der organischen Chemie, wie in andern chemischen Werken findet man diese Ansicht aufgeführt.

Es musste mich daher überraschen, als ich in einem der letzten Hefte dieses Journals**) eine gegen mich gerichtete Bemerkung von Herrn Chancel über die Acetontheorie fand. Dieser Chemiker findet es nämlich höchst auffallend, dass ich in der oben erwähnten Abhandlung *verschwiegen habe, dass die Resultate meiner Untersuchungen nichts anderes sind, als eine neue Bestätigung einer von ihm im Jahre* 1845 *und* 51 *aufgestellten Theorie*, und er findet sich veranlasst hinzuzufügen, *dass dadurch der Anschein entstehe, als wäre ich selbst der Urheber derselben.*

Ich erwiedere hierauf nur, dass, wenn Herr Chancel glaubt, einen Prioritätsstreit führen zu müssen, er sich zunächst an Herrn Löwig zu wenden hat.

Zürich, im September 1854.

---

*) Herr Chancel glaubt irgendwo gesagt zu haben *„die flüchtigen Säuren der homologen Reihe* $C_nH_nO_4$ *deriviren von der Ameisensäure. Die Essigsäure ist Methylameisensäure"*. Es wäre gut, wenn Herr Chancel hierfür ein Citat beigebracht hätte, denn deutsche Chemiker werden sich ausser Stand sehen, ihm die gebührende Ehre für die ausgesprochene Ansicht zu erweisen, da dieselbe schon vor drei Jahren in deutschen Lehrbüchern (z. B. in Schlossberger's Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., S. 147) unter Frankland's Namen aufgenommen worden ist.

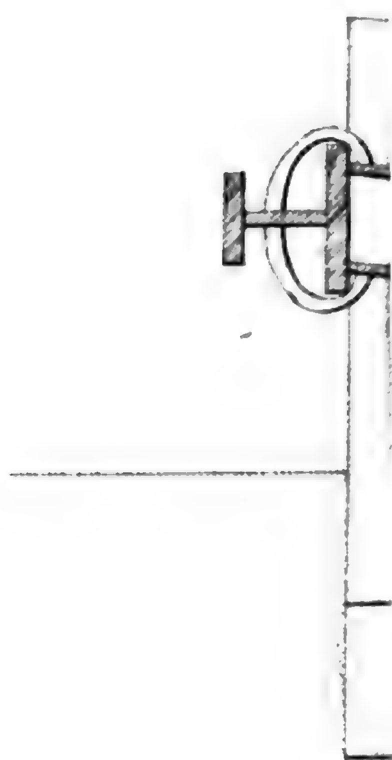
**) Bd. LXII, 320.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

Fig.

Fig. 2

Fig. 3



RETURN TO → **CHEMISTRY LIBRARY**
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 7 DAYS	2	3
4	5 2 HOURS	6

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720